PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2 — 15. Januar 1936. Redaktionsschluß für Nr. 4 am 1. Februar 1936. — 37. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

A. Schulze, Über eine besondere Erscheinung bei Umwandlungen, die sich über ein Temperaturgebiet erstrecken. S. 41.

A. Peterlin, Schlüsse auf die Orientierung von Flüssigkeitsmolekülen aus dem Röntgenstreubild. S. 43.

M. Jeżewski, Neue Messungen der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte und die Debye-Falkenhagensche Theorie. S. 52.

R. Schmid, Zur Prädissoziationsgrenze des CO bei 11,6 Volt. S. 55.

F. Krüger, Über die Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes. S. 56.

Berichte:

K. W. F. Kohlrausch, Bericht über die Ramanspektren des Benzols und seiner Derivate. S. 58.

Besprechungen:

McKie Douglas and H. Niels, V. de Heathcote, The discovery of specific and latent heats. S. 79.

R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre. S. 80.

Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Agfa). IV. Band. S. 80.

Nachrichten. S. 80.

ABHANDLUNGEN.

Über eine besondere Erscheinung bei Umwandlungen, die sich über ein Temperaturgebiet erstrecken.

Von Alfred Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

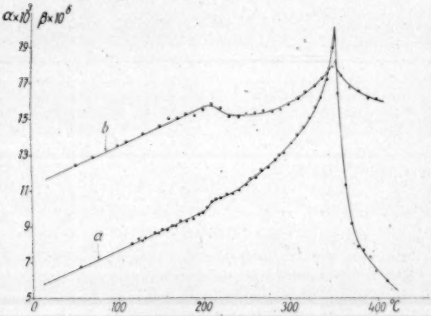
Im Gegensatz zu den allotropen Umwandlungen, bei denen entsprechend der Phasenlehre die beiden Phasen nur bei einer bestimmten Temperatur, der sog. Umwandlungstemperatur, miteinander in Gleichgewicht stehen, gibt es bei den Metallen und Legierungen eine Klasse von Umwandlungen, die ohne Änderung der Gitterstruktur verlaufen und sich über ein Temperaturgebiet erstrecken. Hierzu gehören erstens die magnetischen Umwandlungen und zweitens die Umwandlungen, bei denen ein Übergang aus der geordneten in die ungeordnete Verteilung der Atome im Gitter stattfindet. Während man sich auf Grund eingehender Untersuchungen vor allem von Dehlinger[1]) gewisse Vorstellungen von dem Ablauf dieser letzteren Art von Umwandlungen machen kann, zu denen als klassisches Beispiel die der Gold-Kupferlegierungen gehören, liegen die Verhältnisse bei der magnetischen Umwandlung weit schwieriger. Aus diesem Grund sind in letzter Zeit in der Reichsanstalt einige spezielle Probleme zur Erforschung der magnetischen Umwandlung studiert worden, über die demnächst berichtet werden soll.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen einer Reihe physikalischer Eigenschaftskurven in der Umgebung der magnetischen Umwandlung hat sich gezeigt, daß unterhalb der Temperatur, bei der die eigentliche Umwandlung beginnt, gewisse Besonderheiten in den Kurven auftreten, die wahrscheinlich mit der Umwandlung in irgendeinem Zusammenhang stehen. Aus Messungen der Wärmetönung bei der magnetischen Umwandlung des Nickels, die an einem großen Nickelblock von etwa 27 kg (handelsübl. Nickel) durchgeführt worden sind und über die H. v. Steinwehr und A. Schulze in Kürze berichten werden, ergab sich, daß das Temperaturgebiet, über das sich die magnetische Umwandlung erstreckt, von 340–375° C reicht. Oberhalb und unterhalb dieses Umwandlungsgebietes verlaufen die Abkühlungskurven gradlinig, falls – wie bei ähnlichen Untersuchungen an Eisen, Kobalt und β-Messing[1]) – der Logarithmus der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit für die graphische Darstellung gewählt wird. Wie nun besondere Versuche zeigten, tritt in den Abkühlungskurven auch bei etwa 260° C eine Unstetigkeit auf, die einer plötzlichen Temperaturerhöhung von 0,5° entspricht. Eine analoge Erscheinung in diesem Temperaturgebiet ist auch in den anderen Eigenschaftskurven des Nickels zu erkennen. Betrachten wir die Kurve des elektrischen Widerstandes bzw. die seines Temperaturkoeffizienten, die nach zweimaligem Tempern bei 700° C mit darauffolgender langsamer Abkühlung aufgenommen wurde, so liegt für vakuumgeschmolzenes Nickel (Heraeus-Vakuumschmelze in Hanau a. M.) die Unstetigkeit ebenfalls

1) U. Dehlinger, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 325, 1931; Zeitschr. f. Phys. **74**, 267, 1932.

1) H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Physik Zeitschr. **35**, 385, 1934; **36** 307, 1935; **36**, 419, 1935

bei etwa 260° C, für Karbonyl-Nickel bei etwa 210° C (vgl. Abb. 1, Kurve *a*). In den höheren Temperaturen, wo die eigentliche Umwandlung beginnt, steigt der Temperaturkoeffizient plötzlich stark an, um nunmehr den für die Umwandlung charakteristischen Verlauf zu nehmen. Bei Nickeldraht, der nicht gänzlich frei von mechanischen Spannungen ist, ist der sonst oberhalb 200° C beginnende beschleunigte Anstieg der Widerstandskurve nicht vorhanden, da gerade in diesem Temperaturgebiet die Erholung des Nickels beginnt[1]), die naturgemäß mit einer Widerstandsverminderung verknüpft ist, so daß durch diesen Erholungseffekt die hier gefundene Erscheinung überdeckt wird.



Kurve *a*: Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von Karbonyl-Nickel
Kurve *b*: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Karbonyl-Nickel.

Auch in der Kurve des thermischen Ausdehnungskoeffizienten[2]) (an demselben Karbonyl-Nickel) — s. Abb. 1, Kurve *b* — ist bei etwa 210° C die sprunghafte Änderung deutlich zu erkennen. Zwischen 300 und 400° C ist wieder der für die magnetische Umwandlung charakteristische Verlauf vorhanden. Daß der thermische Ausdehnungskoeffizient unterhalb der magnetischen Umwandlung ein von dem normalen Verlauf abweichendes Verhalten hat, ist auch schon aus den Messungen von Disch[3]), der die thermische Ausdehnung nach der Fizeauschen Methode bestimmt hat, zu erkennen[4]). Die Kurven des elektrischen Widerstandes und der thermischen Ausdehnung werden bei steigender und fallender Temperatur reversibel durchlaufen. Auffällig ist, daß die in den Eigenschaftskurven gefundene sprunghafte Änderung bei dem Karbonyl-Nickel bereits bei 210° C liegt. Es ist möglich, daß dies auf den hohen Reinheitsgrad des Nickels zurückgeführt werden muß.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Tatsache, daß etwa 100° unterhalb des Beginns der eigentlichen magnetischen Umwandlung des Nickels in dem Verlauf der Eigenschaftskurven plötzliche Änderungen auftreten, die wahrscheinlich in irgendeinem Zusammenhang mit der magnetischen Umwandlung stehen oder dieselbe in irgendeiner Weise vorbereiten oder einleiten[1]).

Auch bei den Legierungen des Nickels wurde unterhalb ihrer magnetischen Umwandlungen ein gleiches Verhalten beobachtet. Untersucht wurde eine Legierung des Nickels mit einem ferromagnetischen Zusatz, und zwar: $(83\,Ni + 17\,Fe)$ und eine mit einem diamagnetischen Zusatz: $(90\,Ni + 10\,Cu)$. Die entsprechenden Unstetigkeiten sind bei 410° C bzw. 175° C gefunden, während ihre Curiepunkte nach Messungen von A. Kußmann bei 550° C bzw. 285° C liegen.

Daß das unterhalb der magnetischen Umwandlung des Nickels gefundene sonderbare Verhalten der physikalischen Eigenschaften nicht nur auf dieses ferromagnetische Metall allein beschränkt ist, sondern wahrscheinlich eine allgemeine Begleiterscheinung der magnetischen Umwandlung ist, dafür sprechen unsere Untersuchungen, die an reinem Eisen angestellt sind. Bekanntlich liegt der Curiepunkt von reinem Eisen bei 768° C. Etwa 50° unterhalb des Beginns der magnetischen Umwandlung des Eisens, d. h. bei etwa 670° C treten dieselben Erscheinungen in den Eigenschaftskurven auf, wie sie bei dem Nickel gefunden worden sind.

Auch in den Eigenschaftskurven des β-Messings, das in dem Temperaturgebiet von 430 bis 480° C aus der geordneten in die ungeordnete Atomverteilung im Gitter übergeht[2]), haben sich die gleichen Erscheinungen etwa 160° unterhalb des bisher angenommenen Beginns der eigentlichen Umwandlung ergeben, wie sie bei der magnetischen Umwandlung gefunden sind.

Wie wir nachträglich festgestellt haben, ist von Grube, Schönmann, Vaupel und

1) G. Tamann, Zeitschr. f. Metallk. **26**, 100, 1934.
2) Die thermische Ausdehnung wurde nach der Rohrmethode bestimmt; der Nickelstab, der eine Länge von 25 cm und einen Durchmesser von 6 mm hatte, befand sich in einem Quarzrohr.
3) I. Disch, Zeitschr. f. Phys. **5**, 173, 1921.
4) Desgl. auch bei C. Williams, Phys. Rev. **46**, 1011, 1934.

1) Von Wichtigkeit war bei diesen Untersuchungen auch die Feststellung, daß eine Nickellegierung zwischen 200 und 400° C einen normalen Verlauf der Eigenschaftskurven besitzt, wenn in diesem Temperaturgebiet keine Umwandlung vorhanden ist. Aus diesem Grunde wurde der elektrische Widerstand nebst Temperaturkoeffizient einer Legierung mit 80 Proz. *Ni* und 20 *Cu* bestimmt, deren Curiepunkt nach Messungen von A. Kußmann bei 190° C liegt; diese zeigten in der Tat in diesem Temperaturgebiet ein durchaus normales Verhalten.
2) H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934.

Weber[1]) vor einigen Jahren auch bei den Gold-Kupferlegierungen, und zwar bei den intermetallischen Verbindungen $AuCu$ und $AuCu_3$, bei denen Umwandlungen aus der geordneten in die ungeordnete Atomverteilung auftreten, Entsprechendes beobachtet worden.

Auf Grund des hier mitgeteilten Beobachtungsmaterials ergibt sich somit, daß unterhalb von Umwandlungen, die sich über ein Temperaturgebiet erstrecken, Anomalien in den Eigenschaftskurven auftreten, die mit großer Wahrscheinlichkeit im Zusammenhang mit der eigentlichen Umwandlung stehen oder dieselbe in irgendeiner Weise vorbereiten oder einleiten. Irgendwelche Deutungen der hier gefundenen Erscheinungen können noch nicht gegeben werden. Weitere Versuche werden hier hoffentlich eine Klärung bringen.

(Eingegangen 30. November 1935.)

1) G. Grube, G. Schönmann, F. Vaupel u. W. Weber, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **201**, 41, 1931.

Schlüsse auf die Orientierung von Flüssigkeitsmolekülen aus dem Röntgenstreubild.

Von Anton Peterlin.

Bei der Deutung von Röntgenstreubildern an Flüssigkeiten muß man die gegenseitige Anordnung der Moleküle weitgehend berücksichtigen. Während bei Gasen die einzige Einschränkung für den gegenseitigen Abstand der Moleküle in ihrem kinetischen Durchmesser liegt (3), sind bei den Flüssigkeiten gewisse Abstände vor anderen bevorzugt (5,9); diese Tatsache ist aus der Mittelstellung der Flüssigkeiten zwischen Gasen und Kristallen leicht zu verstehen.

Bei Vernachlässigung von unwesentlichen Faktoren wird nach Prins (15) die Intensität der in der Richtung $\hat{s}$ gestreuten Strahlung als Summe von zwei Gliedern geschrieben:

$$I = N(F_i + A \cdot F_a), \qquad (1)$$

deren erstes F_i den Beitrag des einzelnen Moleküls, das zweite $A \cdot F_a$ den Beitrag von Molekülpaaren mißt. Der Einfluß der gegenseitigen Lage und des Abstandes der Moleküle kommt im Faktor A zur Geltung.

Bei Flüssigkeiten mit einatomigen Molekülen (Hg, Ga) ist nach Debye und Menke (5) die Annahme einer folgendermaßen definierten Wahrscheinlichkeitsfunktion W naheliegend:

Nach Wahl zweier Moleküle 1 und 2 soll der Ausdruck

$$W(a) \cdot \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V},$$

in dem a den Abstand von dV_1 und dV_2 angibt, die Wahrscheinlichkeit bedeuten, daß sich das erste Molekül im Volumen dV_1, das zweite in dV_2 befindet. Damit erhält man die Streuintensität:

$$\left.\begin{aligned} I &= N\left[F_i + F_a \cdot \frac{N-1}{V}\int_0^\infty \frac{\sin kas}{kas} \cdot W(a) \cdot 4\pi a^2 da\right] \\ &= N\left[F_i + F_a \cdot \frac{4\pi}{d^3}\int_0^\infty \frac{\sin kas}{kas}(W-1) \cdot a^2 da\right] = N[F_i + (E(s)-1) \cdot F_a]. \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Da im Falle einatomiger Moleküle

$$F_i = F_a = \psi^2$$

gilt, bekommt man

$$I = N \cdot \psi^2 \cdot E_{(s)}. \qquad (2a)$$

Bei Hg und Ga konnten aus derart gemessenen Werten für $E(s)$ durch Umkehr des Fourierintegrals die zugehörigen Werte der Wahrscheinlichkeitsfunktion W gewonnen werden (5, 12).

Versucht man jedoch mit demselben Ansatz bei CCl_4, dessen Molekül wegen seines tetraedrischen Baues eine hohe Symmetrie besitzt, die experimentellen Ergebnisse zu deuten, so kommt man zu Abweichungen, die nicht mit Versuchsfehlern zu erklären sind, die ihren Ursprung also in der Unzulänglichkeit der theoretischen Grundlage haben müssen. Es handelt sich hauptsächlich um die sich dabei ergebenden Maxima bei $s = 0{,}54$ und $0{,}76$ ($\lambda = 1{,}537$ Å), an deren Stelle die angedeutete einfache Theorie nur ein einziges bei $s = 0{,}6$ ergibt. Die Verflachung der übrigen Extrema erheischt nicht zwingend die Aufstellung neuer Annahmen, da sie sich teilweise aus Verwendung von nichtmonochromatischer Strahlung und Endlichkeit des streuenden Volumens erklären läßt. Menke (12) selbst untersucht schon den Einfluß der einzelnen Voraussetzungen, um dadurch einen plausiblen Grund des Nichtübereinstimmens von Theorie und Experiment zu finden. Obwohl die Funktion W bei Ga und Hg einen verschiedenen Verlauf zeigt, man also einen eigenartigen Charakter für sie auch bei CCl_4 erwarten dürfte, kann mit

einer derartigen Abänderung eine Deutung der Abweichungen doch nicht versucht werden, da im betreffenden Bereich ($s = 0{,}4$ bis $0{,}8$) der Faktor F_a schon verschwindend kleine Werte annimmt. Bedenklicher ist jedoch die weitere Annahme der freien und unbehinderten Drehbarkeit einzelner Moleküle auch bei kleinsten Abständen.

Die Streuung von Röntgenstrahlen an flüssigem CCl_4 wurde auch von Pierce (14) gemessen, der dabei einen im wesentlichen gleichen Verlauf der Intensität fand wie Menke. Nur beim ersten Minimum ($s = 0{,}43$) besteht ein beträchtlicher Unterschied. Pierce findet das Verhältnis der Intensität in diesem Minimum zu jener im folgenden Maximum bei $s = 0{,}54$ zu 3 : 10, während bei Menke dieser Wert 9 : 11 beträgt. Dieser Unterschied ist recht groß. Aus den bisherigen theoretischen Vorstellungen kann man jedoch keine Entscheidung zwischen den beiden genannten Werten treffen, da deren Unzulänglichkeit schon aus den oben angeführten Unstimmigkeiten genügend ersichtlich ist.

Es schien also angemessen, den Einfluß einer etwa vorhandenen Orientierung der Moleküle [cybotactic state nach Stewart (18, 19)] eingehender zu betrachten und ihren Beitrag zur Streuintensität zu berechnen. Um eine Einsicht in die auftretenden Verhältnisse zu erhalten, wären zwei Wege gangbar. Entweder geht man zur Flüssigkeit vom kristallinischen Zustand über, indem man die Größe der zusammenhängenden Bereiche ständig verkleinert und gleichzeitig auch die Bindung der Moleküle in ihnen lockert, d. h. den Amplituden der Schwingungen um die Ruhelage immer größere Werte zuschreibt [verwackelte Struktur nach Kratky (11)] oder aber man berücksichtigt beim gasförmigen Zustand das Wachsen der Wechselwirkung der Moleküle, das durch die Verkleinerung ihrer Abstände entsteht. Weil die Struktur des kristallisierten CCl_4 unbekannt ist, bleibt nur der zweite Weg gangbar.

Das Molekül sei genügend charakterisiert durch sein elektrisches Moment und seine Polarisierbarkeit. Für die folgende Rechnung soll nur das Moment niedrigster Ordnung, dessen Feld nicht verschwindet, berücksichtigt werden. Aus Messungen der Dipolmomente an den *Cl*-Substituenten des Methans CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ ($\mu = 1{,}86$, $1{,}52$, $1{,}05 \cdot 10^{-18}$, Debye: Dipolmomententabelle) wird nach Eucken und Meyer (7) einer *CCl*-Bindung ein Moment von $1{,}50 \cdot 10^{-18}$ zugeschrieben. Aus dem Abstande

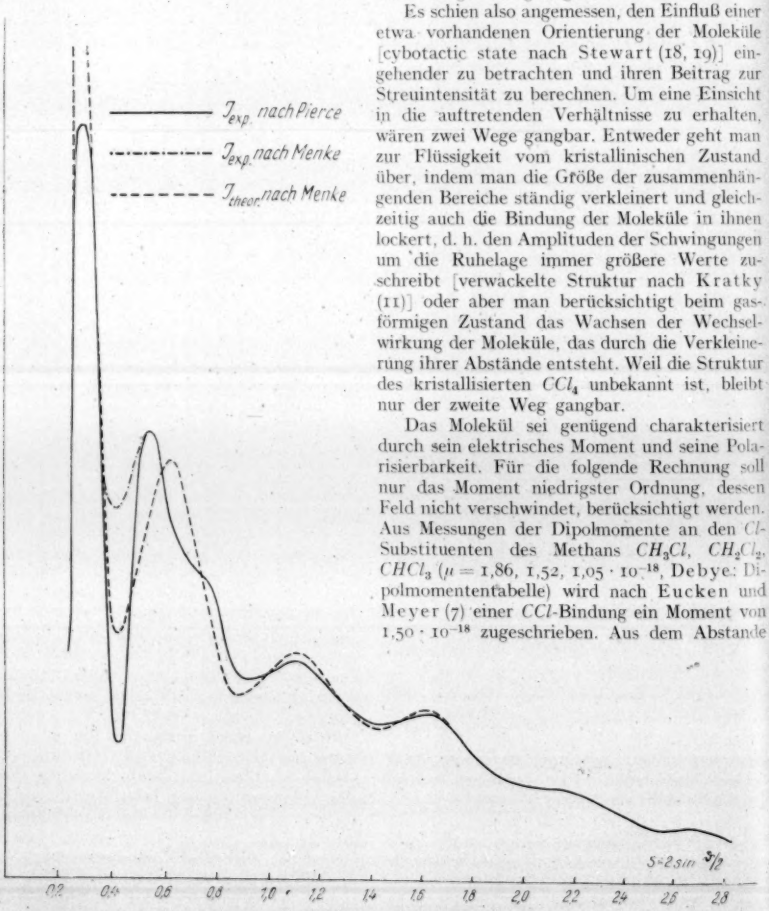


Fig. 1. Experimentelle Kurve der Streuung an flüssigem CCl_4 nach Pierce und nach Menke, theoretische Kurve nach Menke.

CCl, $b = 1{,}83$ Å[1]), bekommt man so für jedes Cl eine negative Ladung $\varepsilon = 0{,}82 \cdot 10^{-10}$, welcher Wert gewiß nur eine erste rohe Abschätzung bedeutet. An C ist demnach eine positive Ladung von 4ε anzunehmen. Für ein derart vereinfachtes Molekülmodell ist das erste Moment mit nichtverschwindendem Feld von dritter Ordnung (Oktupol). Sein Feld wird geschrieben (Frenkel: Elektrodynamik):

$$\varphi^{(3)} = \frac{1}{R^4} \cdot \sum_{n_1+n_2+n_3=3}' \frac{e(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\, n_2!\, n_3!} \cdot [n_1, n_2, n_3], \qquad (3)$$

mit

$$e(n_1, n_2, n_3) = \sum_i' \varepsilon_i \cdot \xi_i^{n_1} \eta_i^{n_2} \zeta_i^{n_3}$$

und

$$[n_1, n_2, n_3] = R^{n+1} \frac{\partial^n \left(\frac{1}{R}\right)}{\partial x^{n_1} \partial y^{n_2} \partial z^{n_3}} = R^4 \frac{\partial^3 \left(\frac{1}{R}\right)}{\partial x^{n_1} \partial y^{n_2} \partial z^{n_3}},$$

wo ε_i die Ladungen, ξ_i, η_i, ζ_i ihre Koordinaten bedeuten. Alle Ableitungen sind im Quellpunkte zu nehmen. Orientiert man das Molekül

$$C : (0, 0, 0)$$

$$Cl_1: \frac{b}{3}(0, 0, 3)$$

$$Cl_2: \frac{b}{3}(2\sqrt{2}, 0, -1)$$

$$Cl_3: \frac{b}{3}(-\sqrt{2}, \sqrt{6}, -1)$$

$$Cl_4: \frac{b}{3}(-\sqrt{2}, -\sqrt{6}, -1)$$

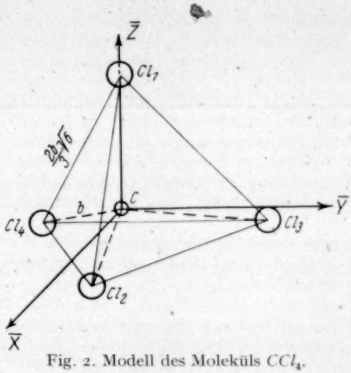


Fig. 2. Modell des Moleküls CCl_4.

so bekommt man für $\bar{\varepsilon}$ (im molekülfesten Koordinatensystem) folgende Werte:

$$\bar{\varepsilon}(300) = -\varepsilon \frac{4b^3}{9} \cdot \sqrt{2} \qquad \bar{\varepsilon}(120) = \varepsilon \cdot \frac{4b^3}{9} \cdot \sqrt{2}$$

$$\bar{\varepsilon}(111) = 0,$$

$$\bar{\varepsilon}(030) = 0 \qquad \bar{\varepsilon}(210) = 0,$$

$$\bar{\varepsilon}(003) = -\varepsilon \cdot \frac{4b^3}{9} \cdot 2 \qquad \bar{\varepsilon}(201) = \varepsilon \cdot \frac{4b^3}{9} \cdot 1,$$

$$\bar{\varepsilon}(021) = \varepsilon \cdot \frac{4b^3}{9} \cdot 1,$$

$$\bar{\varepsilon}(102) = 0,$$

$$\bar{\varepsilon}(012) = 0.$$

Die gegenseitige Energie zweier solchen Moleküle lautet:

$$u_{12} = \frac{-1}{R^7} \sum_{\substack{n_1+n_2+n_3=3 \\ n_1'+n_2'+n_3'=3}}' \sum' \frac{e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n_1', n_2', n_3')}{n_1!\, n_2!\, n_3! \quad n_1'!\, n_2'!\, n_3'!} [n_1 + n_1', n_2 + n_2', n_3 + n_3']. \qquad (4)$$

Dabei sind die Werte, die sich auf das zweite Molekül beziehen, mit einem Strich bezeichnet. Für die folgende Rechnung ist es günstig, die Z-Achse eines raumfesten Koordinatensystems in die Verbindungslinie $R_{12} = a$ zu stellen und die Werte der Partialmomente e, e' in diesem durch ihre entsprechenden, oben angegebenen Werte $\bar{e}$, $\bar{e}'$ in den molekülfesten Koordinatensystemen mit Hilfe der Eulerschen Winkel α, β, γ, α', β', γ' auszudrücken, welche die Orientierung dieser Systeme gegenüber dem raumfesten beschreiben. Dadurch wird in der Behandlung beider Moleküle völlige Symmetrie erzielt. Die Symbole $[n_1 + n_1', n_2 + n_2', n_3 + n_3']$ haben konstante Werte; die ganze Winkelabhängigkeit steckt in den Partialmomenten e, e'.

Die Lage der kleinsten Energie wird bei paralleler Stellung der Achsen $\overline{Z}$, $\overline{Z'}$ dann erhalten, wenn die Ebenen $\overline{XZ}$ und $\overline{X'Z'}$ um 60° gegeneinander verdreht sind:

$$u_{12,\,\min} = -\frac{520}{a^7} \left(\frac{4b^3}{9} \cdot \varepsilon\right)^2, \qquad (4a)$$

die Lage der größten bei antiparalleler Stellung

1) Aus älteren Beugungsbildern mit Röntgenstrahlen ergibt sich der Wert des Abstandes der Elektronenschwerpunkte von C und Cl zu 1,83 Å (4), mit welchem Wert auch hier gerechnet wurde. Die neuesten diesbezüglichen Messungen (6), auf die mich L. Bewilogua freundlichst aufmerksam gemacht hat, ergeben jedoch übereinstimmend mit den Elektronenbeugungsversuchen (2, 13) einen Wert von 1,74 Å.

der Achsen $\overline{Z}, \overline{Z'}$, wenn außerdem noch die Projektionen beider Moleküle auf die raumfeste XY-Ebene zur Deckung gebracht werden:

$$u_{12,\max} = +\frac{520}{a^7}\left(\frac{4b^3}{9}\cdot\varepsilon\right)^2. \qquad (4b)$$

Die Polarisation wirkt im gleichen Sinne. Da die statistische Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Lage durch den Ausdruck

$$e^{-u_{12}/kT} \qquad (5)$$

angegeben wird, ist von entscheidendem Einfluß die Größe des Exponenten u_{12}/kT im Bereiche von der kleinsten Entfernung $a = 4{,}5$ Å bis zur Entfernung $a = 6{,}05$ Å, für welche die vom Hg übernommene Dichtefunktion W ihr erstes Maximum besitzt. Es wird für eine mittlere Temperatur $t = 15°$ C:

$$\left|\frac{u_{12}}{kT}\right|_{\max} = 1{,}76, \qquad a = 4{,}5 \text{ Å},$$
$$= 0{,}22, \qquad a = 6{,}05 \text{ Å}.$$

Diese Werte sind dabei noch etwas zu klein. Zu ihnen wäre noch der Beitrag der Polarisation zu addieren. Die Orientierung und Polarisation der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle erzeugen nämlich in dem bevorzugten Molekül 1 ein Zusatzfeld, dessen Symmetrie sich im Mittel mit der Symmetrie des eigenen Feldes dieses Moleküls decken wird. Das Zusatzfeld polarisiert die einzelnen Atome in 1 derart, daß sich durch die induzierten Momente das ursprüngliche äußere Feld verstärkt. Das Eigenmoment des Moleküls wird also vergrößert, was auch aus Messungen von Fairbrother (8) hervorgeht. Ferner vergrößert auch die durch das äußere Feld des Moleküls 2 (oder 1) bewirkte Polarisation des Moleküls 1 (oder 2) die Energie u_{12}. Man muß noch die „Dielektrizitätskonstante" des umgebenden Mittels berücksichtigen, die auf u_{12} verkleinernd wirkt. Alle diese Einflüsse sind jedoch klein und verändern nicht die Größenordnung. In der Lage der kleinsten u_{12} sind z. B. die in 1 durch 2 induzierten Momente an demjenigen Cl-Atom (Cl_1), das am stärksten betroffen wird, gegeben durch ($\alpha_{Cl} = 3{,}22 \cdot 10^{-24}$):

$m = 0{,}28 \cdot 10^{-18}$	$a = 4{,}5$ Å
0,15	5,0 Å
0,05	5,5 Å
0,01	6,0 Å.

Eine genaue Berechnung des Einflusses der anderen Moleküle und der Polarisation von 1 und 2 hat nicht viel Sinn, da sie wegen der vielen recht willkürlichen Annahmen keine genügend zuverlässigen Werte liefern kann und weil für das folgende doch nur eine Abschätzung nötig ist.

Es zeigt sich aber, daß für die Deutung des Röntgenstreubildes eine noch ausgeprägtere Orientierung der Moleküle vorhanden sein muß als die durch Gleichung 4 und 5 angegebene. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß sich in den kleinsten Bereichen durch das Zusammenwirken der Nachbarmoleküle die Ordnung verstärkt, was ja gerade bei der Bildung eines Kristallgitters der Fall ist (Austauschkräfte beim Molekülgitter). Eine Stütze erhält diese Vermutung dadurch, daß bei festem CCl_4 eine Parallelstellung der Molekültetraeder angenommen werden kann, die in Analogie mit der röntgengraphisch ermittelten Strukur des kristallisierten CBr_4 und CJ_4 zu erwarten ist. Die Austauschkräfte wirken also in gleichem Sinne wie die elektrostatischen Kräfte. Ist also R der Radius jener Kugel, die einem Molekül im Mittel in der Flüssigkeit zur Verfügung steht ($4\pi R^3/3 = V/N$, $R \sim 3{,}36$ Å), so muß man auf jeden Fall in Abständen unter $2R$ die Verbundenheit der Moleküle besser berücksichtigen, als dies durch die lineare Näherung

$$1 - \frac{u_{12}}{kT} \qquad (5a)$$

möglich ist. Deshalb soll eine Funktion μ eingeführt werden, die unter den Molekülpaaren den Bruchteil der vollkommen orientierten messen soll. Bei $a = 4{,}5$ Å sei $\mu = 1$ und falle dann schnell gegen Null. Dieser Wert soll bei ungefähr 6,5 Å erreicht werden, an welcher Stelle man von einem bevorzugten Abstand $\overline{12}$ nicht mehr reden kann, da andere Moleküle mit gleicher Wahrscheinlichkeit im gleichen oder noch kleineren Abstand vorhanden sind. Es soll jedoch betont werden, daß im ganzen doch die Wahl dieser Funktion μ in hohem Maße willkürlich ist

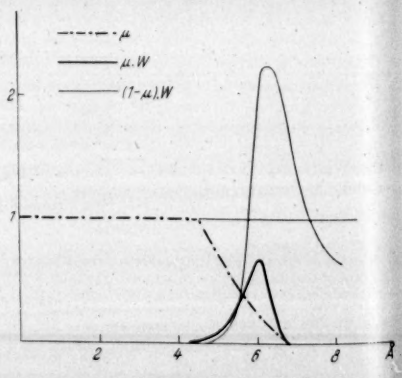


Fig. 3. μ, $\mu \cdot W(a)$ und $(1-\mu) \cdot W(a)$.

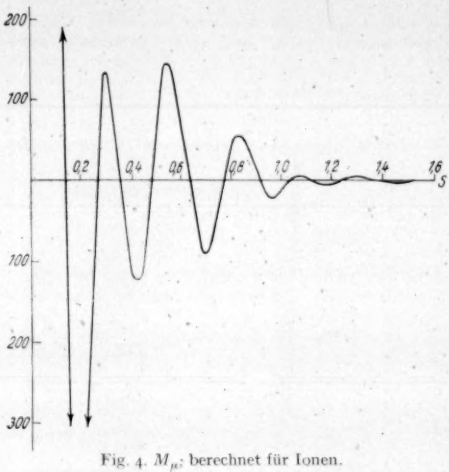


Fig. 4. M_μ: berechnet für Ionen.

und nur durch den Erfolg der Deutung des Streubildes ihre Rechtfertigung erhält. Also ist μ sozusagen ein Maß für die Größe des Bereiches der überwiegend vorhandenen Orientierung der Moleküle, welcher demnach auch bei so abgeschlossenen Gebilden wie CCl_4 nicht verschwindend klein ist. Auf die resultierende Streustrahlung ist der spezielle Verlauf der Funktion μ ohne großen Einfluß, nur die Nullstelle ist von Wichtigkeit.

Für den übrigen Bruchteil $(1-\mu)$ der Moleküle gelte nun die Näherung (5a). Bei $u_{12}/kT > 1$ ergeben sich zwar für die Dichte in einem gewissen Bereiche auch negative Werte, was jedoch nicht viel stört, da dieser recht klein ist, die Beiträge zur Intensität außerdem noch mit dem kleinen Faktor $(1-\mu)$ multipliziert erscheinen und überhaupt die Glieder mit u_{12}/kT wegen der Kleinheit von ε nur kleine Werte beitragen.

Der Beitrag der Molekülpaare wird

$$N(N-1)W \cdot \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V} \cdot \overline{e^{ik(a\mathfrak{s})} \sum_j \sum_l \psi_j \psi_l \cdot e^{ik(r_j \mathfrak{s})} \cdot e^{-ik(r_l \mathfrak{s})}}, \tag{6}$$

wobei die Mittelwertsbildung über alle Lagen sowohl der Moleküle gegeneinander wie der Verbindungslinie a auszuführen ist. Diese letzte Mittelwertsbildung wird der einfacheren Ausführbarkeit wegen durch eine solche über $\mathfrak{s}$ ersetzt.

Durch Einführung der Funktion μ zerfällt der Ausdruck in

$$\left.\begin{aligned} N \cdot (N-1) \cdot \Bigg[& \int W \cdot \mu \cdot \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V} \cdot \sum_j \sum_l \psi_j \psi_l \cdot e^{ik(R_j \mathfrak{s})} \\ & + \int W \tfrac{1}{2}(1-\mu) \frac{dV_1}{V} \cdot \frac{dV_2}{V} \cdot e^{ik(a\mathfrak{s})} \overline{\left(1 - \frac{u_{12}}{kT}\right) \cdot \sum_j \sum_l \psi_j \psi_l \cdot e^{ik(r_j \mathfrak{s})} \cdot e^{-ik(r_l \mathfrak{s})}} \Bigg]. \end{aligned}\right| \tag{6a}$$

Der erste Summand ergibt $N \cdot M_\mu$ mit

$$M_\mu = \frac{4\pi}{d^3} \cdot \int W(a) \cdot \mu \cdot a^2 da \sum_j \sum_l \psi_j \psi_l \cdot \frac{\sin kR_{l_j} s}{kR_{l_j} s}. \tag{7}$$

Die Doppelsumme lautet mit der Abkürzung:

$$\frac{\sin kR_{l_j} s}{kR_{l_j} s} = (R_{l_j})$$

$$\left.\begin{aligned} \sum_j \sum_l = {} & \psi_C^2 \cdot (a) + \psi_C \psi_{Cl} \cdot \left[(a+b) + (a-b) + 3\left(\sqrt{a^2 + \frac{2ab}{3} + b^2}\right) + 3\left(\sqrt{a^2 - \frac{2ab}{3} + b^2}\right)\right] \\ & + \psi_{Cl}^2 \left[(a) + 3\left(\sqrt{a^2 + \frac{8ab}{3} + \frac{8b^2}{3}}\right) + 3\left(\sqrt{a^2 - \frac{8ab}{3} + \frac{8b^2}{3}}\right) \right. \\ & \left. + 3\left(\sqrt{a^2 + \frac{32b^2}{9}}\right) + 6\left(\sqrt{a^2 + \frac{8b^2}{9}}\right)\right]. \end{aligned}\right| \tag{7a}$$

Im zweiten Summand läßt sich das Glied ohne u_{12} gerade so auswerten, wie es ohne Berücksichtigung der Orientierung der Moleküle der Fall wäre [Gleichung (2)]. Man bekommt eine Funktion

$$E_\mu(s) - 1 = \frac{4\pi}{d^3} \int_0^\infty (W(a) - 1) \cdot (1 - \mu) \cdot \frac{\sin kas}{kas} \cdot a^2 da\,, \tag{8}$$

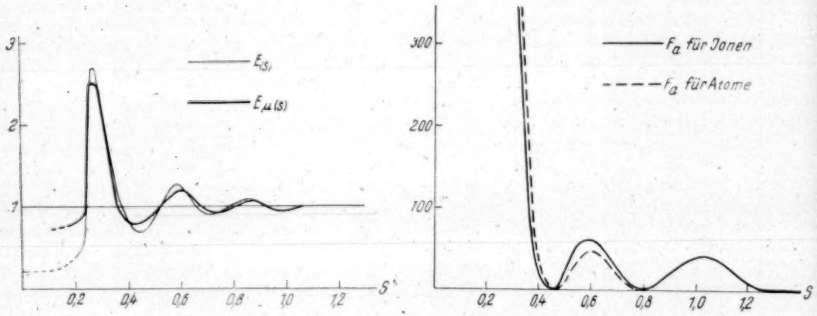


Fig. 5. $E(s)$, $E_\mu(s)$ und F_a.

wo der Index μ an den Faktor $(1 - \mu)$ erinnern soll. Die Doppelsumme ergibt dabei:

$$F_a = \psi_C^2 + 8\,\psi_C\psi_{Cl} \cdot \frac{\sin kbs}{kbs} + 16\,\psi_{Cl}^2 \left(\frac{\sin kbs}{kbs}\right)^2. \tag{8a}$$

Das Glied mit u_{12} erfordert eine spezielle Behandlung. Weil u_{12} eine Summe von Produkten $e \cdot e'$ ist, von denen der erste Faktor e nur α, β, γ, der zweite e' nur α', β', γ' enthält, zerfällt das Integral

$$\int \frac{d\Omega_{\hat{s}}}{4\pi} \cdot e^{ik(a\hat{s})} \iint \frac{d\Omega}{8\pi^2} \cdot \frac{d\Omega'}{8\pi^2} \cdot u_{12} \cdot \sum_j \sum_l \psi_j \psi_l \cdot e^{ik(r_j\hat{s})} \cdot e^{-ik(r_l\hat{s})} \tag{9}$$

in Integrale von der Form

$$\iiint e^{ik(r_j\hat{s})} \cdot e(n_1, n_2, n_3) \cdot \frac{\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma}{8\pi^2}\,. \tag{10}$$

Bei CCl_4 treten nur zwei Werte für r auf (o, o, o) für C und (o, o, b) für Cl. Aus Gründen der Symmetrie bekommt man nämlich mit Berücksichtigung nur dieses einzigen Cl-Atoms im Integral die Werte für alle vier Cl-Atome, nur muß man im Resultat alle Glieder, in denen dieses Cl auftritt, mit 4 multiplizieren.

Die Integration nach γ ist nun sofort auszuführen, da γ nur in e, und zwar als ungerade Potenz von $\sin\gamma$ oder $\cos\gamma$ auftritt. Alle diese Glieder fallen weg. Es bleiben Integrale der Form

$$\iint e^{ix_j\cos\delta} e(\alpha, \beta)\, \frac{\sin\alpha\, d\alpha\, d\beta}{4\pi}\,, \tag{10a}$$

wo $x_j = k \cdot r_j \cdot s$ und δ den Winkel zwischen $\hat{s}$ und der Richtung (α, β), ferner $e(\alpha, \beta)$ eine allgemeine Kugelfunktion dritter Ordnung Y_3 (Y in der Schreibweise von Madelung: Math. Hilfsmittel d. Phys.) bedeuten. Es lauten die einzelnen $\overline{e(\alpha, \beta)} = \overline{e(n_1, n_2, n_3)}$ ohne den Faktor $\frac{4\,b^3}{9} \cdot \varepsilon$:

$$\overline{e(300)} = -5\sin^3\alpha\cos^3\beta + 3\sin\alpha\cos\beta$$
$$\overline{e(030)} = -5\sin^3\alpha\sin^3\beta + 3\sin\alpha\sin\beta$$
$$\overline{e(003)} = -5\cos^3\alpha + 3\cos\alpha$$
$$\overline{e(120)} = -5\sin^3\alpha\sin^2\beta\cos\beta + \sin\alpha\cos\beta$$
$$\overline{e(210)} = -5\sin^3\alpha\sin\beta\cos^2\beta + \sin\alpha\sin\beta$$
$$\overline{e(201)} = -5\sin^2\alpha\cos\alpha\cos^2\beta + \cos\alpha$$
$$\overline{e(021)} = -5\sin^2\alpha\cos\alpha\sin^2\beta + \cos\alpha$$
$$\overline{e(102)} = -5\sin\alpha\cos^2\alpha\cos\beta + \sin\alpha\cos\beta$$
$$\overline{e(012)} = -5\sin\alpha\cos^2\alpha\sin\beta + \sin\alpha\sin\beta$$
$$\overline{e(111)} = -5\sin^2\alpha\cos\alpha\sin\beta\cos\beta\,.$$

Für C verschwindet das Integral nach allgemeinen Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen. Zur Lösung des Integrals für Cl entwickelt man die Exponentialfunktion

$$e^{ix\cos\delta} = \sum_n \frac{(ix)^n}{n!} \cdot \cos^n\delta$$

und drückt die auftretenden $\cos^n\delta$ durch einfache Kugelfunktionen aus:

$$\cos^n\delta = \sum_{m=0}^{m\leq\frac{n}{2}} \frac{(2n-4m+1)\cdot n!\,(n-m)!\,2^{n-2m}}{m!\,(2n-2m+1)!} \cdot P_{n-2m}(\cos\delta)\,.$$

Bei der Integration fallen alle Glieder, bei denen der Grad von P und Y verschieden ist, weg. Man erhält so:

$$\int\int Y_p P_p \cdot \sum_{m=0}^{\infty}{}' (ix)^{p+2m} \cdot \frac{(2p+1)(p+m)!\,2^p}{m!\,(2p+2m+1)!} \cdot \frac{\sin\alpha\,d\alpha\,d\beta}{4\pi} = Y_p(\alpha_s,\beta_s)\cdot 2^p \cdot \sum_{m=0}^{\infty}{}' \frac{(ix)^{p+2m}(p+m)!}{m!\,(2p+2m+1)!}\,.$$

Wegen der Definition der Besselschen Funktionen

$$I_{p+\frac{1}{2}}(x) = \sum_{m=0}^{\infty}{}' \frac{(-1)^m\cdot x^{p+\frac{1}{2}+m}}{2^{p+\frac{1}{2}+m}\cdot m!\,\Pi(p+\frac{1}{2}+m)} = (-i)^p\cdot\sqrt{\frac{2x}{\pi}}\sum_{m=0}^{\infty}{}' \frac{(ix)^{p+2m}(p+m)!}{m!\,(2p+2m+1)!}$$

geht dieser Ausdruck noch über in die Form

$$i^p\cdot Y_p(\alpha_s,\beta_s)\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2x}}\,I_{p+\frac{1}{2}}(x)\,.$$

Im Falle $p=3$ ergeben die Integrale:

$$i^3\cdot e(\alpha_s,\beta_s)\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2x_j}}\cdot I_{\frac{7}{2}}(x_j)\,. \tag{10b}$$

Dabei sind α_s und β_s die Richtungswinkel des Vektors $\mathfrak{s}$. Beim zweiten Molekül (l) bekommt man statt (10b) den konjugiert komplexen Wert.

Entwickelt man das so erhaltene Resultat nach $\cos m\beta$, so bekommt man als Integrand in Gleichung 9 den Ausdruck:

$$\frac{125}{a^7}\cdot\left(\frac{4b^3}{9}\cdot\varepsilon\right)^2$$

$$\cdot\left[(5\cos^3\alpha-3\cos\alpha)^2-\frac{9}{8}(5\cos^2\alpha-1)^2\cdot\sin^2\alpha\cos\beta+\frac{9}{2}\sin^4\alpha\cos^2\alpha\cos^2\beta-\frac{1}{8}\sin^6\alpha\cos^3\beta\right]\cdot e^{ikaz\cos\alpha}.$$

Bei der Mittelwertsbildung über $\mathfrak{s}$ bleibt nur das Glied mit $m=0$ übrig:

$$-\frac{125}{a^7}\cdot\left(\frac{4b^3}{9}\varepsilon\right)^2\cdot\left(25\frac{d^6}{dx^6}+30\frac{d^4}{dx^4}+9\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(\frac{\sin x}{x}\right)_{x=kas} = \frac{500}{a^7}\cdot\left(\frac{4b^3}{9}\varepsilon\right)^2\cdot\frac{g(x)}{x}\,. \tag{11}$$

Der gesamte Beitrag des Gliedes mit u_{12} wird nun

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{500}{kT}\cdot\left(\frac{4b^3}{9}\varepsilon\right)^2\cdot\sum_j\sum_l\psi_j\psi_l\sqrt{\frac{\pi}{2x_j}}\,I_{\frac{7}{2}}(x_j)\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2x_l}}\,I_{\frac{7}{2}}(x_l)\cdot 4\pi\int_0^{\infty}(1-\mu)\cdot\frac{g(x)}{x}\cdot\frac{W(a)}{a^7}\cdot a^2\,da \\ &= -16\psi_{cl}^2\left[\sqrt{\frac{\pi}{2x_{ccl}}}\,I_{\frac{7}{2}}(x_{ccl})\right]^2\cdot G_\mu(s) = -F_g\cdot G_\mu(s)\,. \end{aligned}\right| \tag{12}$$

Die totale Intensität ergibt sich so zu

$$I = N[F_i + M_\mu + (E_\mu(s) - 1)F_a - G_\mu(s) \cdot F_g]. \quad (13)$$

Bei der Berechnung wurden für die Atomfaktoren ψ_C und ψ_{Cl} die Werte nach dem Hartreeschen Modell verwendet. Dabei steht es noch frei, ob man Werte für Ionen oder Atome nehmen soll. Bei der Berechnung des F_i

$$F_i = \psi_C^2 + 4\psi_{Cl}^2 + 8\psi_C\psi_{Cl} \cdot \frac{\sin kbs}{kbs} + 12\psi_{Cl}^2 \frac{\sin k\frac{2b}{3}\sqrt{6}\cdot s}{k\frac{2b}{3}\cdot\sqrt{6}\cdot s}$$

hat man die Möglichkeit des Vergleiches mit den Werten, die aus der Streuung von streng monochromatischer Strahlung am gasförmigen CCl_4 von W. v. d. Grinten (10) gewonnen worden sind. Man erhält eine vorzügliche Übereinstimmung mit ihnen, wenn man mit einem Werte von 1,83 Å für den C—Cl und den Atomfaktoren nach Hartree für Atome in die Rechnung eingeht. Der Maßstab für die Intensitäten wurde so gewählt, daß im Maximum bei $s = 0{,}6$ Übereinstimmung mit dem berechneten F_i erzielt wurde. Für die in Fig. 3 angegebene Wahl der Funktion μ ergibt sich zwar für Ionen eine etwas bessere Übereinstimmung mit dem Experiment; daraus darf jedoch auf keine begünstigte Stellung der Ionenmoleküle geschlossen werden. Durch Abänderung der Funktion μ ließe sich leicht auch für Atome eine beliebig gute Annäherung erzielen, was aber keinen Zweck hat, da der gemachte Ansatz gewiß nicht eine vollständige Beschreibung der Anordnung der Moleküle in der Flüssigkeit geben kann.

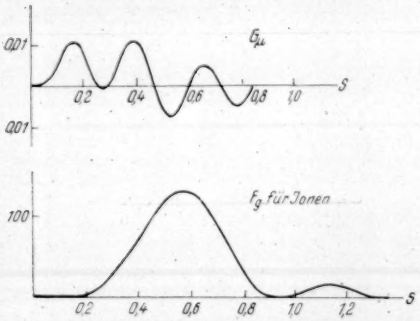


Fig. 6. $G_\mu(s)$ und F_g.

Die auf diese Art erhaltenen Werte sind in Fig. 7 aufgetragen. Sie decken sich sehr genau mit den Resultaten Pierces. Menkes Wert des Minimums bei $s = 0{,}44$ wird aber dadurch ganz unverständlich. Da Menke die Genauigkeit seiner Messung zu einigen Prozent angibt, während Pierce auf eine solche Angabe nicht eingeht, ist lange versucht worden, mit den Werten von Menke Übereinstimmung zu erzielen. Alle diesbezüglichen Versuche, insbesondere die Berücksichtigung der Deformation der Elektronenhüllen, schlugen fehl. Bei seiner Messung mußte also ein Fehler unterlaufen sein.

Bei Flüssigkeiten mit mehratomigen Molekülen ist wenigstens im Falle, daß diesen eine hohe Symmetrie zukommt, die vollständige Deutung des Röntgenstreubildes möglich. Für kompliziertere Moleküle versagt selbstverständlich auch die hier gebrachte Rechnungsweise, weil man zu viele willkürliche Funktionen zur Beschreibung der Anordnung der Moleküle einführen müßte. Bei nichtkugelförmiger Gestalt der Moleküle führt schon die Frage der Raumerfüllung zu unüberwindlichen Schwierigkeiten. Bei diesen bleibt der einzige Weg über das verwackelte Kristallgitter.

Zur Erzielung einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment ist von größter Wichtigkeit der Summand M_μ, der von der Wahl der Funktion μ, d. i. hauptsächlich von der Wahl ihres Nullpunktes abhängt. Die Annahme, der Bruchteil μ der Molekülpaare solle sich in der Lage kleinster Energie befinden, ist gewiß nur eine rohe Näherung, zumal bei einer Rotation der Moleküle um die Z-Achse die gegenseitige Energie nach dem Ansatze 4 nur sehr wenig geändert wird. Diese Rotation ist in obiger Rechnung unberücksichtigt geblieben. Sie würde nur eine schnellere Abnahme des Beitrages M_μ der geordneten Molekülpaare bei größeren Streuwinkeln bewirken. Der Nullpunkt der Funktion μ muß jedoch im Falle CCl_4 bei einem größeren Abstande gewählt werden, als dies nach dem Verhalten der Energie u_{12} zu erwarten wäre. Die Orientierung und enge Verbundenheit der Nachbarmoleküle findet also in Flüssigkeiten auch noch bei größeren Abständen statt, als dies die Wechselwirkung der Moleküle erwarten ließe, soweit sie nach dem einfachen Gasmodell berechnet wird. Dieses Ergebnis kann gewiß nicht befremdend wirken. In den kleinsten Bereichen ähneln die Flüssigkeiten, was die molekulare Ordnung anlangt, weniger einem Gase gleicher Dichte als einem stark verwackelten Kristallgitter.

Eine angenäherte Schätzung der Größenordnung dieser kleinsten Bereiche ist gerade auf

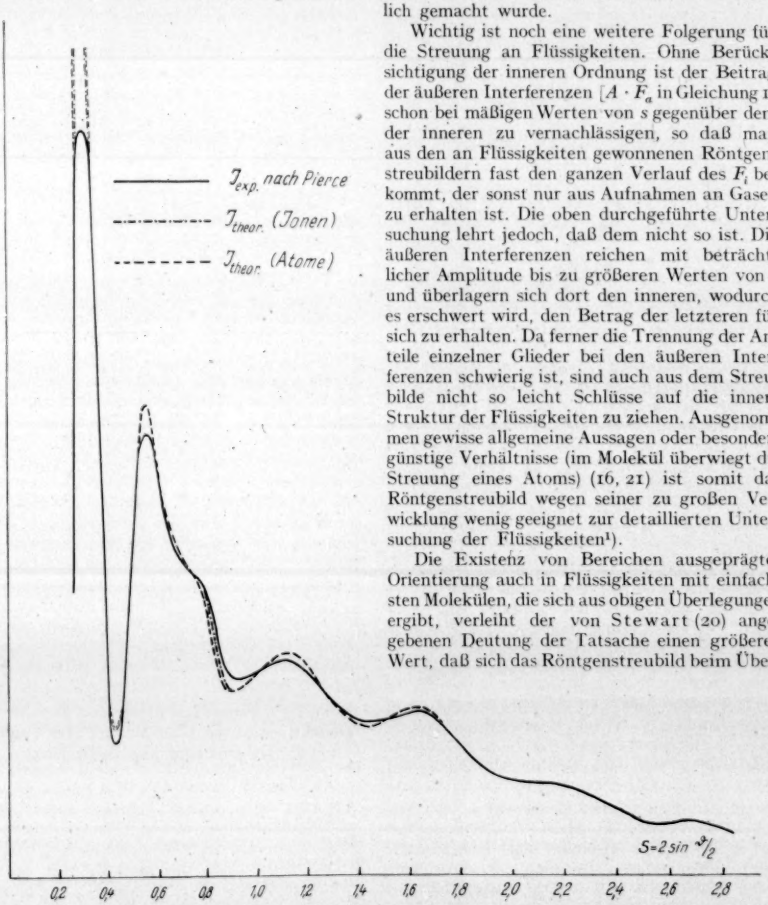


Fig. 7. Experimentelle Kurve der Streuung an flüssigem CCl_4 nach Pierce, theoretische Kurve nach Gleichung (13), berechnet für Ionen und für Atome.

Grund des Röntgenstreubildes möglich. Bei CCl_4 ist ungefähr bei $a = 7$ Å eine völlige Gleichberechtigung aller Lagen erreicht. Der gleiche Bereich muß auch bei allen jenen Effekten auftreten, bei denen es auf die Orientierung der einzelnen Moleküle ankommt. Tatsächlich ergibt sich für die molare Kerr-Konstante an gasförmigem CCl_4 ein Wert von $0{,}5 \cdot 10^{-12}$ (22), an flüssigem von $1{,}2 \cdot 10^{-12}$ (17), welcher Unterschied durch molekulare Assoziation verständlich gemacht wurde.

Wichtig ist noch eine weitere Folgerung für die Streuung an Flüssigkeiten. Ohne Berücksichtigung der inneren Ordnung ist der Beitrag der äußeren Interferenzen [$A \cdot F_a$ in Gleichung 1] schon bei mäßigen Werten von s gegenüber dem der inneren zu vernachlässigen, so daß man aus den an Flüssigkeiten gewonnenen Röntgenstreubildern fast den ganzen Verlauf des F_i bekommt, der sonst nur aus Aufnahmen an Gasen zu erhalten ist. Die oben durchgeführte Untersuchung lehrt jedoch, daß dem nicht so ist. Die äußeren Interferenzen reichen mit beträchtlicher Amplitude bis zu größeren Werten von s und überlagern sich dort den inneren, wodurch es erschwert wird, den Betrag der letzteren für sich zu erhalten. Da ferner die Trennung der Anteile einzelner Glieder bei den äußeren Interferenzen schwierig ist, sind auch aus dem Streubilde nicht so leicht Schlüsse auf die innere Struktur der Flüssigkeiten zu ziehen. Ausgenommen gewisse allgemeine Aussagen oder besonders günstige Verhältnisse (im Molekül überwiegt die Streuung eines Atoms) (16, 21) ist somit das Röntgenstreubild wegen seiner zu großen Verwicklung wenig geeignet zur detaillierten Untersuchung der Flüssigkeiten[1]).

Die Existenz von Bereichen ausgeprägter Orientierung auch in Flüssigkeiten mit einfachsten Molekülen, die sich aus obigen Überlegungen ergibt, verleiht der von Stewart (20) angegebenen Deutung der Tatsache einen größeren Wert, daß sich das Röntgenstreubild beim Übergang aus der flüssigen Phase in die kristallinflüssige (smektische Phase) kaum ändert. Bei

1) Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Modellen, die in einem bestimmten Falle in Betracht kommen, läßt sich jedoch dadurch treffen, daß man die experimentell gewonnenen Streubilder mit jenen vergleicht, die aus den Modellen berechnet werden. Dabei bleibt eine große Willkür und Freiheit in der Wahl der Anordnungen bestehen.

flüssigen Kristallen ist nämlich nur eine Richtung ausgezeichnet, diese jedoch über Bereiche von vielen tausend Molekülen. Im kleinen herrscht dabei keine wesentlich größere Ordnung, als sie oben für gewöhnliche Flüssigkeiten gefunden worden ist. Für die Streuung von Röntgenstrahlen sind aber die großen Bereiche wegen fehlender strenger Periodizität fast ohne Einfluß, weil sich ein richtiges Zusammenwirken nicht ausbilden kann. Wegen der relativ großen Verwackelung ist nur in kleinsten Bereichen eine Verstärkung der Streuung zu erwarten. Hier sind nun die Verhältnisse gleich jenen in gewöhnlichen Flüssigkeiten, wo die nächsten Nachbarn keineswegs frei sind. Beim Übergang aus einer Phase in die andere ändern sich diese ausschlaggebenden Bereiche am wenigsten.

Zusammenfassung

Für flüssiges CCl_4 wurde mit Berücksichtigung der Orientierung der Moleküle das vollständige Röntgenstreubild berechnet. Es wurde Übereinstimmung mit den Messungen Pierces gefunden, während bei Menke der Wert des Minimums bei $s = 0{,}44$ nicht stimmt. Wenigstens für Flüssigkeiten, die angenähert kugelförmige Moleküle haben, ist somit eine vollständige Deutung der Röntgenstreuung möglich.

Als Grund für die Orientierung wurde die gegenseitige Energie der als Multipole dritter Ordnung schematisierten Moleküle angenommen. Für die Ladung der *Cl*- und *C*-Atome wurde nach Messungen von Eucken und Meyer der Wert von 1 bzw. $4 \cdot 0{,}82 \cdot 10^{-10}$ angesetzt.

Die Funktion $e^{-\frac{u_{12}}{kT}}$, die im statistischen Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit einzelner Lagen mißt, wurde durch ihre lineare Entwicklung ersetzt. Der dabei entstandene Fehler bei kleinsten Abständen, wo $u_{12}/\kappa T = \sim 1$, wurde durch Einführung einer Funktion μ, die den Bruchteil der Molekülpaare in der Lage der kleinsten Energie abzählen soll, kompensiert. Für die vollständige Deutung der experimentellen Ergebnisse ist es nötig, diese Funktion noch bei so großen Abständen von Null verschieden anzunehmen, bei denen aus dem Verhalten der Energie u_{12} schon auf ihr Verschwinden zu schließen wäre. Die spezielle Wahl des Verlaufs von μ bleibt dagegen ohne großen Einfluß. Es ergibt sich somit in den kleinsten Flüssigkeitsbereichen, für CCl_4 ungefähr bis zum mittleren Abstande zweier Moleküle, eine größere Ordnung als sie einem gleichdichten Gase entsprechen würde. In diesen Bereichen besitzt also die Struktur der Flüssigkeit etwas Ähnlichkeit mit jener eines stark verwackelten Kristallgitters. Aus den Röntgenstreubildern ist gerade eine Abschätzung der Größe dieser Bereiche möglich.

Literaturverzeichnis.

1) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
2) V. E. Cosslett, Trans. Far. Soc. **30**, 981, 1934.
3) P. Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.
4) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930.
5) P. Debye u. H. Menke, Physik. Zeitschr. **31**, 797, 1930; Erg. d. techn. Röntgenkunde II, 1931.
6) Cl. Dégard, J. Piérard, W. v. d. Grinten, Nature **136**, 142, 1935.
7) A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **30**, 397, 1929.
8) F. Fairbrother, Trans. Far. Soc. **30**, 862, 1934.
9) N. S. Gingrid u. B. E. Warren, Phys. Rev. (2) **46**, 248, 1934.
10) W. v. d. Grinten, Physik. Zeitschr. **34**, 609, 1933.
11) O. Kratky, Physik. Zeitschr. **34**, 482, 1933.
12) H. Menke, Physik. Zeitschr. **33**, 593, 1932.
13) L. Pauling u. L. O. Brockway, Journ. Chem. Phys. **2**, 867, 1934.
14) W. C. Pierce, Phys. Rev. (2) **38**, 1413, 1931.
15) J. A. Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929.
16) J. A. Prins, Physica **1**, 1171, 1934.
17) G. Sachsse, Physik. Zeitschr. **36**, 357, 1935.
18) G. W. Stewart, Rev. of modern Physics **2**, 116, 1930.
19) G. W. Stewart, Indian Journ. of Phys. **7**, 603, 1933.
20) G. W. Stewart, Trans. Far. Soc. **29**, 982, 1933.
21) G. W. Stewart, Phys. Rev. (2) **43**, 1057, 1933.
22) H. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **63**, 533, 1930.

Ljubljana (Jugoslawien), Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 13. September 1935.)

Neue Messungen der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte und die Debye-Falkenhagensche Theorie.

Von Mieczysław Jeżewski.

Vor zwei Jahren habe ich mit J. Kamecki in dieser Zeitschrift eine Arbeit über die Dielektrizitätskonstanten (weiter als DK. bezeichnet) verdünnter starker Elektrolyte veröffentlicht[1]). In den folgenden zwei Jahren bemühte ich mich, sowie meine Mitarbeiter J. Kamecki und M. Wierzbicki, die letzten noch möglichen vorhandenen Fehlerquellen in der früher verwandten Methode zu beseitigen und einwandfreie Resultate zu erhalten. Es scheint, daß das endlich gelungen ist. Unsere neuen Ergebnisse sind an anderem Orte veröffentlicht[2]), hier wollte ich

1) M. Jeżewski u. J. Kamecki, Physik. Zeitschr. **34**, 561, 1933.
2) M. Jeżewski, M. Wierzbicki u. J. Kamecki, Extrait du Bull. de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres. Sér. A, Nr. 7, p. 417, 1935.

nur aus den von uns gefundenen Zahlen jene angeben, die man für ganz sicher halten kann und bei welchen der Meßfehler klein ist, die sich also auf schwache Konzentrationen beziehen. Gemeinsam mit den Ergebnissen anderer Verfasser gestatten sie, Schlüsse auf die Gültigkeit der Debye-Falkenhagenschen Theorie[1]) zu ziehen.

Unsere Messungen wurden mit verbesserter Resonanzmethode[2]) ausgeführt, bei konstanter Wellenlänge von 60 m (Sender mit Quarzoszillator und ein Zwischenkreis), bei konstanter, loser Kopplung und bei Einstellung des Galvanometers im Indikatorkreis auf stets dieselben Ausschläge. Es wurden immer die Kapazitäten an beiden Seiten des Resonanzpunktes ermittelt, bei welchen die Intensität des Stromes im Resonanzkreis dieselbe war, bei fast derselben Phasendifferenz gegen den Erregerstrom. Derart sind die Fehler, die von den Änderungen der Kopplung und von Differenzen in der Gestalt der Resonanzkurve in den verschiedenen Fällen herrühren, beseitigt. Die Messungen wurden bei den Temperaturen 0°, 10°, 18° und 25° C ausgeführt. Die neuen Ergebnisse sind etwas kleiner als die, welche vor zwei Jahren von mir mit J. Kamecki veröffentlicht wurden. Die früheren Ergebnisse müssen also korrigiert werden. Die Differenzen zwischen den neuen und früheren Zahlen sind übrigens bei schwachen Konzentrationen nur klein (einige Promille). Sehr wichtig ist das neue Ergebnis für ein-einwertige Elektrolyte. Früher erhielten wir eine Zunahme der DK., die die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechnete Zunahme zwei- bis dreimal überstieg. Die neuen Messungen gaben Zahlen, die in der Mehrheit der Fälle gegenüber den theoretischen Werten nur um hundertstel Prozente differieren. Bei den Temperaturen 0° und 10° C haben wir für die DK. der ein-einwertigen Elektrolyte Zahlen erhalten, die innerhalb der Meßfehler der DK. des reinen Wassers gleich sind. Dieses Ergebnis, daß wir, trotz sehr verschiedener Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeiten (von etwa $10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bis etwa $10^{-4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) für die Kapazität des mit ihnen gefüllten Kondensators dieselbe Zahl erhielten, bestätigt die Fehlerfreiheit der Methode. Tabelle I gibt einen Auszug aus den neulich von mir mit M. Wierzbicki und J. Kamecki erhaltenen Zahlen wieder. Die Tabelle gibt auch die Zahlen für den DK.-Überschuß an, die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie für eine Welle von 60 m berechnet wurden. Wenn man unsere neuen Ergebnisse und diejenigen anderer Verfasser in Betracht zieht[3]), kann man feststellen, daß die Debye-Falkenhagensche Theorie folgende Tatsachen voraussieht:

1. Daß alle Elektrolyte gleicher Wertigkeit bei gleicher Konzentration dieselben Änderungen der DK. gegen Wasser aufweisen (im Gebiete, in dem Dispersion nicht merklich ist).
2. Daß der DK.-Überschuß mit zunehmender Wertigkeit der Elektrolyte wächst.
3. Daß der prozentuale DK.-Überschuß bei konstanter Konzentration mit zunehmender Temperatur wächst. Noch stärker wächst der DK.-Überschuß mit der Temperatur im Dispersionsgebiete.
4. Daß der DK.-Überschuß mit abnehmender Wellenlänge abnimmt.
5. Die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechneten DK.-Überschüsse für ein-einwertige und zwei-zweiwertige Elektrolyte stimmen im Gebiete schwacher Konzentrationen (bis 0,002–0,003 normal) innerhalb der Fehlergrenzen quantitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Man kann also sagen, daß die Debye-Falkenhagensche Theorie im Gebiete kleiner Konzentrationen alle experimentellen Tatsachen sehr schön erklärt.

Bei größeren Konzentrationen und bei höheren Temperaturen sind die von uns erhaltenen Änderungen der DK. deutlich kleiner, als es die Debye-Falkenhagensche Theorie voraussieht. Das bestätigen auch die Messungen von Paul Wenk[2]). Die DK.-Zunahme für $Ba_2[Fe(CN)_6]$ ist sogar bei kleiner Konzentration kleiner als die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechnete. Das bestätigen auch die neuen Messungen von E. Fischer[3]). Auf Grund unserer neuen Messungen sind wir zum Schluß gekommen, daß ein Faktor existieren muß, der die Verkleinerung des DK.-Überschusses hervorruft, z. B. Orientierung der Dipole in starken Ionenfeldern. Die Wirkung dieses Faktors ist jedoch erst deutlich bei Konzentrationen, die größer als 0,002 oder 0,003 normal sind. Unsere Resultate für alle untersuchten Konzentrationen und Elektrolyte werden ziemlich gut durch folgende Formel dargestellt (für niedrigere Temperaturen besser als für höhere):

$$\Delta D \text{ (in Prozenten)} = \Delta D_{DF} - kD_0\gamma^*$$

1) P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401, 1928; H. Falkenhagen, Elektrolyte. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1932.

2) M. Jeżewski, Physik. Zeitschr. **34**, 88, 1933.

1) M. Wien, Ann. d. Phys. **11**, 429, 1931; Paul Wenk, Ann. d. Phys. **17**, 679, 1933; Ernst Plötze, Ann. d. Phys. **18**, 288, 1933; F. P. Henninger, Ann. d. Phys. **20**, 413, 1934; M. Röver, Ann. d. Phys. **21**, 320, 1934; E. Fischer, Physik. Zeitschr. **36**, 585, 1935.

2) l. c.

3) l. c.

Tabelle I.

ΔD – Änderung der DK.

Temperatur in °C	Konzentration in Äquivalent pro Liter Lösung	0,0005	0,001	0,002	0,003
		NaCl			
0	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$-0,1 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$0 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,02$	$+0,05$	$+0,12$	$+0,19$
10	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$0 \pm 0,1$	$+0,1 \pm 0,2$	$+0,1 \pm 0,2$	$-0,2 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,03$	$+0,07$	$+0,15$	$+0,21$
18	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$0 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$-0,1 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,03$	$+0,08$	$+0,17$	$+0,23$
25	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,2 \pm 0,2$	$+0,1 \pm 0,3$	$-0,2 \pm 0,3$	$-0,6 \pm 0,5$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,04$	$+0,09$	$+0,18$	$+0,24$
		KCl			
0	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$0 \pm 0,1$	$0 \pm 0,2$	$+0,1 \pm 0,2$	$0 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,02$	$+0,06$	$+0,13$	$+0,20$
10	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,1 \pm 0,1$	$0 \pm 0,2$	$+0,1 \pm 0,2$	$0 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,03$	$+0,08$	$+0,16$	$+0,22$
18	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,1 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,04$	$+0,09$	$+0,18$	$+0,24$
25	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,2 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$	$-0,1 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,5$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,04$	$+0,10$	$+0,18$	$+0,24$
		$MgSO_4$			
0	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$-0,1 \pm 0,1$	$+0,1 \pm 0,2$	$+0,5 \pm 0,2$	$+0,7 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,11$	$+0,31$	$+0,73$	$+1,08$
10	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,1 \pm 0,1$	$+0,3 \pm 0,2$	$+0,7 \pm 0,2$	$+0,9 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,16$	$+0,41$	$+0,87$	$+1,22$
18	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,1 \pm 0,1$	$+0,4 \pm 0,2$	$+0,8 \pm 0,2$	$+0,7 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,20$	$+0,48$	$+0,95$	$+1,30$
25	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,1 \pm 0,2$	$+0,4 \pm 0,2$	$+0,6 \pm 0,3$	$+0,4 \pm 0,5$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,24$	$+0,54$	$+1,01$	$+1,35$
		$CuSO_4$			
0	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$0 \pm 0,1$	$+0,2 \pm 0,2$	$+0,4 \pm 0,2$	$+0,8 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,11$	$+0,31$	$+0,73$	$+1,08$
10	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$0 \pm 0,1$	$+0,2 \pm 0,2$	$+0,5 \pm 0,2$	$+0,7 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,16$	$+0,41$	$+0,87$	$+1,22$
18	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,1 \pm 0,1$	$+0,4 \pm 0,2$	$+0,6 \pm 0,2$	$+0,8 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,20$	$+0,48$	$+0,95$	$+1,30$
25	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,3 \pm 0,02$	$+0,5 \pm 0,2$	$+0,7 \pm 0,3$	$+0,6 \pm 0,5$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,24$	$+0,55$	$+1,62$	$+1,35$
		$Ba_2[Fe(CN_6)]$			
0	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,3 \pm 0,1$	$+0,6 \pm 0,2$	$+1,1 \pm 0,2$	$+1,4 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,35$	$+0,90$	$+1,95$	$+2,78$
10	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,3 \pm 0,1$	$+0,7 \pm 0,2$	$+1,1 \pm 0,2$	$+1,4 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,49$	$+1,16$	$+2,26$	$+3,06$
18	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,5 \pm 0,1$	$+0,8 \pm 0,2$	$+1,3 \pm 0,2$	$+1,3 \pm 0,3$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,59$	$+1,33$	$+2,42$	$+3,19$
25	Beobachtetes ΔD in Prozenten	$+0,4 \pm 0,2$	$+1,0 \pm 0,2$	$+1,2 \pm 0,3$	$+1,1 \pm 0,5$
	ΔD nach Debye-Falkenhagen ...	$+0,69$	$+1,47$	$+2,54$	$+3,28$

wobei ΔD DK.-Änderung, ΔD_H der nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechnete DK.-Überschuß, D_0 DK. des Wassers, γ^* Äquivalentkonzentration, k empirischer Proportionalitätskoeffizient sind.

Am Schluß sei noch festgestellt, daß man in Anbetracht der neuen Messungen, die früher oft viel größer, als es der Debye-Falkenhagenschen Theorie entspricht, gefundenen Änderungen der DK. der Elektrolytlösungen methodischen Fehlerquellen zuschreiben muß.

Krakau, Physikalisches Institut der Bergakademie.

(Eingegangen 5. November 1935.)

Zur Prädissoziationsgrenze des CO bei 11,6 Volt.

Von R. Schmid

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) wurde mitgeteilt, daß in der Reihenfolge der $C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$-(Herzberg-) Bandenlinien bei $J = 29$ eine plötzliche Intensitätsschwächung zu beobachten ist. Faßt man diese Erscheinung als das Zeichen einer Prädissoziation auf, so ergibt sich für die Höhe derselben ungefähr 93500 $cm^{-1} = 11{,}6$ Volt über dem $X^1\Sigma$-Grundzustand des CO. Auch der Umstand, daß weder von diesen Banden, noch von den sog. $3A$ ($c^3\Pi(?) \rightarrow a^3\Pi$)-Banden Progressionen $v' \geqq 1$ gefunden wurden, macht das Auftreten einer Prädissoziationsgrenze in der Höhe von etwa 11,6 Volt sehr wahrscheinlich; denn die oberen Zustände dieser Banden liegen bei 11,36 bzw. 11,34 Volt und ω pflegt in CO meistens 1500–2000 $cm^{-1} = 0{,}2$–$0{,}25$ Volt zu sein[2]). Daß dieser Befund nicht etwa ungenügend stark exponierten Aufnahmen zugeschrieben werden darf, wurde neuerdings an ungewöhnlich kräftig geschwärzten Photographien dieser Banden – die zugleich eine bedeutende Dispersion besaßen – bestätigt.

Diese Spektralbilder konnten dadurch erhalten werden, daß das 6,5-m-Konkavgitter (30000 Striche/zoll) des Instituts mit Hochheimscher Legierung persönlich von Herrn Dr. E. Hochheim (Heidelberg-Rohrbach) gütigst überzogen wurde. Man wußte schon seit einiger Zeit[3]), daß das Reflexionsvermögen der mit Hochheimmetall überzogenen Spiegel dasjenige von anderen Metallen weit übertrifft. Im vorliegenden Falle aber erhöhte sich erstaunlicherweise neben der Intensität auch die Linienschärfe und Definition der Spektrallinien auf ein Vielfaches. — Diese glückliche Wendung in der Brauchbarkeit des Gitters ermöglichte das Photographieren von einigen Bandensystemen mit einer Dispersion von 1,2 Å/mm, die bisher wegen Mangel an Lichtstärke den großen Gittern unzugänglich waren. Über die in dieser Weise durchführbare vollständige Rotationsanalyse von O_2^+ bzw. CO-IV.-pos.-Banden werden L. Bozóky, bzw. L. Gerö vom Institut baldigst berichten. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, daß die sonst ziemlich lichtschwachen $3A$-Banden in wenigen Minuten in der ersten Ordnung – aus einer kräftigen, wassergekühlten, ⌊ ⌋-förmigen Geißler-Entladung „end-on" – genügend geschwärzt auf Ilford-X-Press oder Persenso-Platten erschienen.

Die $3A$-Banden, zwar stark von IV.-pos.-CO-Banden überlagert, zeigen deutlich eine Intensitätsschwächung in einem Abstande von etwa 10 ÅE hinter den Köpfen. Das Abschwächen findet in zwei bis drei Stufen, wahrscheinlich den einzelnen Bandenzweigen entsprechend, statt. Obwohl die Rotationsanalyse der ziemlich komplizierten $3A$-Banden noch nicht durchgeführt werden konnte – wegen der starken Überlagerungen mit IV.-pos.-Banden ist es ratsam, zuerst die Analyse dieser letzteren zu erledigen –, läßt schon das bisherige Beobachtungsmaterial einige Feststellungen zu, die für das Vorhandensein einer Prädissoziationsgrenze bei etwa 11,6 Volt einen selbständigen Beweis zu liefern imstande sind.

Die $3A$-Banden sind violett abschattiert, folglich muß $B' > B''$ sein. Die Rotationskonstante des $a^3\Pi$-Endzustandes ist aus einer Arbeit über die $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$(III.-pos.)-Banden[1]) bekannt und beträgt etwa $B'' = 1{,}65$ cm^{-1}. Die Differenz $B' - B''$ läßt sich auch ohne eingehende Rotationsanalyse aus dem Zuwachs der Differenzen von sukzessiven Bandenlinien eines Zweiges – der angenähert mit 2 $(B'-B'')$ gleichgesetzt werden darf – bestimmen. Im vorliegenden Falle enthält das Gebiet gleich hinter dem ersten, nach Rot gelegenem Kopfe ziemlich wahrscheinlich nur einen Bandenzweig, so daß 2 $(B'-B'')$ zu etwa $0{,}5 \pm 0{,}2$ cm^{-1}, d. h. $(B'-B'')$ zu $0{,}25 \pm 0{,}1$ cm^{-1} und schließlich B' zu etwa $1{,}9 \pm 0{,}1$ cm^{-1} abgeschätzt werden kann. Der so erhaltene B'-Wert paßt gar nicht schlecht zwischen die schon bekannten B-Daten des CO hinein. Zum Beispiel beträgt die Rotationskonstante des $C^1\Sigma$-Zustandes (der fast in der gleichen Höhe liegt) 1,94 cm^{-1} [2]). Die „Absoluthöhe"

1) R. Schmid u. L. Gerö, Zeitschr. f. Phys. **96**, 546, 1935.

2) Vgl. z. B. Jevons, Band spectra and Molecular structure.

3) Vgl. die Arbeit von F. Hlucka, Zeitschr. f. Phys. **96**, 230, 1935.

1) G. H. Dieke u. J. W. Mauchly, Phys. Rev. **43**, 12, 1933.

2) R. Schmid u. L. Gerö, Zeitschr. f. Phys. **93**, 656, 1934.

des $c^3\Pi(?)$-Anfangszustandes beträgt, wie bekannt (vgl. Jevons Buch) 92093 cm^{-1}. Addiert man also dazu die Zahlenwerte von $B' \cdot J(J+1)$ — wo für $B' = 1{,}9 \pm 0{,}1\ cm^{-1}$ eingesetzt wird —, so werden die ungefähren Lagen der Rotationszustände der 3 A-Banden, relativ zum $X^1\Sigma$-Grundzustand, erhalten. Fig. 1 stellt diese —

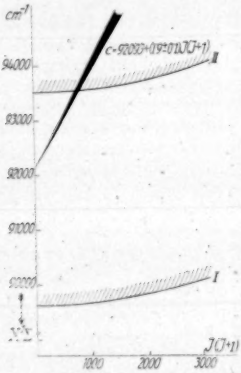


Fig. 1.

aber mit der Abszissenachse $J(J+1)$ — graphisch dar. Entsprechend der Genauigkeitsgrenze der B'-Bestimmung wurde statt einer Geraden ein keilförmiges Gebiet aufgezeichnet. Fig. 1 zeigt auch die zwei Prädissoziationsgrenzen von CO, wie diese in der schon zitierten Arbeit von Schmid und Gerö angegeben wurden. Man sieht, daß der c-Zustand bei ungefähr $J(J+1) = 780 \pm 60$, d. h. bei $J = 27 \pm 1$ die obere Prädissoziationsgrenze II überschneidet. Der Abstand von der Stelle der Überschneidung bis zur Nullinie der betreffenden 3 A-Bande berechnet sich nun näherungsweise zu $(B'-B'')\,J(J+1)$, wo für J eben 27 ± 1 einzusetzen ist; man bekommt etwa $190 \pm 60\ cm^{-1}$. In Wellenlängen umgerechnet, liefert dies z. B. im Spektralbereich der $(0 \to 1)$ 3 A-Bande, $\lambda = 2390$ Å, etwa 11 ± 3 ÅE. — Wie schon oben erwähnt wurde, findet das Abschwächen der Bandenlinien tatsächlich in dieser Gegend statt.

Anmerkung bei der Korrektur: In der vorhergehenden Arbeit ordneten Schmid und Gerö versuchsweise die zwei Prädissoziationsgrenzen I. II. (gegenseitiger Abstand 0,48 Volt) zwei verschiedenen Dissoziationsgrenzen zu, die aber den gegenseitigen Abstand von etwa 0,54 Volt aufwiesen. Professor Herzberg (University of Saskatchewan, Canada) hält nach privater brieflicher Mitteilung — wegen des Unterschiedes von etwa 0,05 Volt, der aber doch außerhalb des möglichen Fehlers liegt — diese Zuordnung nicht für wahrscheinlich und schlägt die Deutung vor, daß beide Prädissoziationen zu demselben Dissoziationsvorgang zugeordnet werden sollen. Im Falle der oberen (II) Prädissoziation muß daher der Schnittpunkt der betreffenden Potentialkurven merklich oberhalb der Asymptote liegen, wie es von ihm auch beim Stickstoff (Ann. der Phys., **21**, 607, 1935) schon gefunden wurde.

Budapest, am 15. November 1935, Physikalisches Institut der Kgl. Ungarischen Universität für Technische und Wirtschaftswissenschaften.

(Eingegangen 20. November 1935.)

Über die Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes.

Von F. Krüger.

M. Trautz und H. Ader[1]) einerseits, A. Eucken[2]) andererseits haben Regeln für die Festlegung einer stetigen Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes gegeben. Während die ersteren angeben, daß „nur bei Verwendung des kritischen Volumens zur ‚Dampfdruck'messung sich die Kurve an die Dampfdruckkurve ohne Knick anschließt", zeigt Eucken, daß „analytisch die Fortsetzung der Dampfdruckkurve über den kritischen Punkt hinaus als Verbindungslinie der Maxima für

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

usw. im $T - p$-Diagramm einfach durch die Bedingungen

$$\frac{\partial^2 v}{\partial p\,\partial T} = 0$$

oder auch

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = 0, \qquad \frac{\partial^2 v}{\partial p^2} = 0, \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial^2 I}{\partial T\,\partial p} = 0$$

festgelegt ist", worin I die „Enthalpie" (innere Energie $+ pv$) bedeutet.

Es läßt sich leicht zeigen, daß beide Bedingungen wenigstens für die unmittelbare Nähe des kritischen Punktes dasselbe ergeben, wenn man für diesen, unmittelbar an den kritischen Teil anschließenden Teil der Kurve die Gültigkeit der van der Waalsschen Gleichung annimmt.

1) M. Trautz und H. Ader, Physik. Zeitschr. **35**, 446, 1934.

2) A. Eucken, Physik. Zeitschr. **35**, 708, 1934; auf die späteren Arbeiten von J. E. Verschaffelt, Physik. Zeitschr. **35**, 1013, 1934 und von M. Jakob, Physik. Zeitschr. **36**, 413, 1935, sei hier nur hingewiesen.

Für die Tangente der überkritischen Dampfdruckkurve ergibt sich, wenn man mit M. Trautz und H. Ader das kritische Volumen als das zutreffende annimmt, aus der van der Waalsschen Gleichung der Wert

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{2b}.$$

Daß sich nun in der Tat aus der Euckenschen Bedingung $\frac{\partial^2 v}{\partial p^2} = 0$ derselbe Wert für die Tangente im kritischen Punkt ergibt, läßt sich in folgender Weise zeigen:

Aus der van der Waalsschen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (1)$$

folgt durch partielle Differentiation nach dem Druck p

$$\left(1 - \frac{2a}{v^3} \cdot \frac{\partial v}{\partial p}\right)(v - b) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot \frac{\partial v}{\partial p}, \qquad (2)$$

und weiter nach nochmaliger Differentiation nach p

$$\frac{6a}{v^4} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)^2 \cdot (v - b) - \frac{2a}{v^3} \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial p^2}(v - b) + 2\left(1 - \frac{2a}{v^3} \cdot \frac{\partial v}{\partial p}\right) \cdot \frac{\partial v}{\partial p} + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial p^2} = 0. \qquad (3)$$

Da nun nach Eucken das eine seiner Kriterien für die Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes lautet

$$\frac{\partial^2 v}{\partial p^2} = 0, \qquad (4)$$

so folgt

$$\frac{6a}{v^4}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)^2 (v - b) + 2\left(1 - \frac{2a}{v^3} \cdot \frac{\partial v}{\partial p}\right) \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = 0.$$

Eliminiert man aus dieser Gleichung und der Beziehung (2) die Größe $\frac{\partial v}{\partial p}$, so ergibt sich:

$$\frac{6a}{v^4} \cdot (v - b) - 2 \cdot \frac{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)}{v - b} = 0$$

oder

$$3a(v - b)^2 - v^4\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = 0. \qquad (5)$$

Dies ist die gesuchte Kurvengleichung im (p, v)-System. Will man sie im (p, T)-System haben, so muß man aus der Beziehung (5) und Gleichung (1) v eliminieren. Das würde aber sehr umständlich sein. Man kann einfacher, wie folgt, verfahren:

Man denke sich aus Gleichung (1) v als Funktion von p und T berechnet und in (5) eingesetzt; dann ergibt sich:

$$\left(p + \frac{a}{v(p,T)^2}\right)(v(p,T) - b) = RT \qquad (1')$$

und ferner

$$\left.\begin{aligned} &3a(v(p,T) - b)^2 \\ &- v^4(p,T) \cdot \left(p + \frac{a}{v^2(p,T)}\right) = 0. \end{aligned}\right| \qquad (5')$$

Differentiert man beide Gleichungen, indem man p als Funktion von T auffaßt, so folgt

$$\left|\frac{dp}{dT} - \frac{2a}{v^3}\left(\frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} + v_T\right)\right|(v - b) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} + v_T\right) = R, \qquad (1'')$$

$$\left.\begin{aligned} &6a(v - b)\left(\frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} + v_T\right) - 4v^3\left(\frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} + v_T\right)\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \\ &- v^4\left|\frac{dp}{dT} - \frac{2a}{v^3}\left(\frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} + v_T\right)\right| = 0. \end{aligned}\right| \qquad (5'')$$

Aus Gleichung (1'') folgt

$$\frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} + v_T = \frac{R - \frac{dp}{dT}(v - b)}{p + \frac{a}{v^2} - \frac{2a}{v^3}(v - b)}.$$

setzt man dies ein in Gleichung (5''), so erhält man

$$\left|6a(v - b) - 4v^3\left(p + \frac{a}{v^2}\right) + 2av\right| \cdot \frac{R - \frac{dp}{dT}(v - b)}{p + \frac{a}{v^2} - \frac{2a}{v^3}v - b} = v^4 \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R\left|6a(v-b) - 4v^3\left(p + \frac{a}{v^2}\right) + 2av\right|}{v^4\left|p + \frac{a}{v^2} - \frac{2a}{v^3}(v-b)\right| + (v-b)\left|6a(v-b) - 4v^3\left(p + \frac{a}{v^2}\right) + 2av\right|}.$$

Für den kritischen Punkt mit

$$v = 3b \quad \text{und} \quad p = \frac{a}{2\,I\,b^2}$$

ergibt sich hieraus

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{2b}.$$

Das ist aber der Differentialquotient, der sich ebenso aus der Bedingung von M. Trautz und H. Ader ergab.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. November 1935.)

BERICHTE.

Bericht über die Ramanspektren des Benzols und seiner Derivate.

Von K. W. Fritz Kohlrausch.

Inhalt.

I. Der ebene ungesättigte Sechserring (hydriertes Benzol).
II. Die Symmetrie des Benzolringes.
III. Das Schwingungsspektrum von Benzol.
IV. Monosubstituiertes Benzol.
V. Disubstituiertes Benzol.
VI. Trisubstituiertes Benzol.
VII. Konstitutive Wirkungen des Ringes.
VIII. Schlußbemerkung.
IX. Literaturverzeichnis.

§ 1. Vorbemerkungen. Das große Interesse, das dem ebenen Kohlenstoff-Sechserring, dem Elementargebilde der aromatischen Chemie, in theoretischer und praktischer Hinsicht entgegengebracht wird, rechtfertigt wohl einen Bericht über die darauf bezüglichen Ergebnisse der Ramanspektroskopie; über die Ergebnisse einer Methodik, die nach der Überzeugung des Berichterstatters mehr wie jede andere physikalische Beobachtungsmethode zur quantitativen Analyse des Molekülbaues berufen ist. Wenn auch die theoretischen Hilfsmittel zur völligen Deutung dieser Ergebnisse derzeit noch nicht hinreichend entwickelt sind und daher die Verwertung der Beobachtungsresultate noch unzulänglich und beschränkt ist, so bessert sich dies doch von Tag zu Tag und läßt schon für die nahe Zukunft das Beste hoffen.

Seit Jahren werden im Laboratorium des Berichterstatters die Ramanspektren einfach gebauter Benzolderivate untersucht und es stehen jetzt die Spektren von etwa 280 Substanzen mit systematisch variierter Art, Zahl und Stellung des Substituenten am Ring zur Verwertung bereit. Der folgende Bericht stützt sich bis auf ganz wenige Ausnahmefälle auf diese eigenen Messungen. Denn es kommt bei den ersten orientierenden Deutungsversuchen, beim Streben nach Überblick über das Tatsachenmaterial und nach Einblick in die Zusammenhänge vor allem auf die möglichste Vergleichbarkeit der Ergebnisse an, die am ehesten von einer experimentell einheitlichen Bearbeitung der umfangreichen Aufgabe zu erwarten ist. – Jedoch ist auch die übrige seit der zusammenfassenden Bearbeitung (1) erschienene einschlägige Literatur in Abschnitt IX ziemlich vollständig angegeben und im Text zitiert.

In bezug auf die Verläßlichkeit der gemessenen Ramanspektren sei kurz bemerkt: Es können zu viel Linien angegeben werden, wenn durch Überexposition Ober- und Kombinationstöne oder „verbotene" Linien – die Auswahlregeln scheinen für den flüssigen Zustand nicht ganz streng zu gelten, wohl infolge der zwischenmolekularen Felder[1]) – herausgequält werden. Oder wenn, trotz aller üblichen Sorgfalt in der Vorbehandlung der Substanzen geringfügige chemische Verunreinigungen vorhanden sind; eine Fehlerquelle, die nur durch zeitraubende und im Kleinbetrieb nicht allgemein durchführbare Reinheitsprüfungen zu vermeiden wäre. Es können zu wenig Linien angegeben werden, wenn schwache Linien durch kontinuierlichen Untergrund, durch klassisch gestreute Linien des Erregerlichtes oder sonstige Überdeckungen maskiert werden. Hochschmelzende oder lichtempfindliche oder fluoreszierende Substanzen sind diesbezüglich recht unangenehme Beobachtungsobjekte. – Diese Umstände sind es, die

1) Vgl. dazu die theoretischen Überlegungen von Buchheim, diese Zeitschrift **38**, 694, 1935.

es ratsam erscheinen lassen, ein möglichst einheitlich gewonnenes und in den Versuchsbedingungen gut bekanntes Versuchsmaterial für vergleichende Studien zu verwenden.

Bezüglich der wichtigen und leider nur in geringem Umfang vorhandenen Messungen der Polarisationsverhältnisse im Ramanspektrum sei daran erinnert, daß die experimentelle Entscheidung darüber, ob eine Linie depolarisiert, d. h. ob ϱ_n nicht kleiner als $^6/_7$ ist, sehr schwierig ist, selbst wenn es sich um gut ausgebildete Spektrallinien handelt; in vielen, wenn nicht in den meisten Fällen sind aber gerade die depolarisierten Linien wenig intensiv und im Spektrogramm schlecht ausgebildet. Darunter leidet natürlich die Sicherheit der wichtigen Folgerung: Weil ϱ_n „exakt gleich" $^6/_7$ ist, gehört die Linie zu einer nicht totalsymmetrischen Schwingungsform. — Die später verwendeten Polarisationsmessungen an Zyklohexadien, Zyklohexen, Pyridin, *o*-, *m*-, *p*-Chlortoluol sind vorläufige Ergebnisse, die von A. W. Reitz im Laboratorium des Berichterstatters gewonnen wurden und an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden sollen.

Gleichfalls aus demselben Laboratorium stammen sämtliche im folgenden verwendeten Ergebnisse an Modellversuchen; sie wurden am Trenklerschen Modell (19) gewonnen und werden ausführlich ebenfalls an anderer Stelle besprochen werden. Trotz allen auch diesem Modell anhaftenden Mängeln – z. B. kann es nur ebene Schwingungen ausführen – scheint es allen anderen bisher ausgeführten Modelltypen [Kettering, Andrews und Mitarbeiter (52, 53, 54, 55)] vor allem in quantitativer Hinsicht überlegen zu sein. Durch die Formeln des Valenzkraftsystems lassen sich die beobachteten Modellfrequenzen mit etwa derselben Annäherung berechnen, wie die Molekülfrequenzen, wenn auch die Gründe für eine nicht völlig zutreffende Beschreibung in beiden Fällen recht verschieden sind.

Vorausgeschickt sei endlich, daß im folgenden mit ν-, δ-, γ-Frequenzen solche gemeint sind, die zu einer Valenzschwingung (ν), Deformationsschwingung in (δ) bzw. senkrecht zur (γ) Molekülebene gehören. Bei der Valenzschwingung werden die Federkräfte vorwiegend in der Richtung der chemischen Bindung beansprucht, bei den Deformationsschwingungen vorwiegend in den beiden dazu senkrechten Richtungen; beim Modell werden im ersten Fall die Federn zwischen den Massen auf Dehnung, im zweiten Fall auf Biegung beansprucht. Solche Frequenzen, deren Höhe in erster Linie durch die Festigkeit der *CH*-Bindung bestimmt sind, werden kurz als *CH*-Frequenzen [also ν (*CH*), δ (*CH*), γ (*CH*)] bezeichnet. Frequenzen, die wesentlich durch die Festigkeit der Bindung zwischen Kohlenstoffatomen oder zwischen Kohlenstoff und Substituent bedingt sind, werden „Kettenfrequenzen" genannt. Unter „Kette" ist somit der Molekülrest nach Entfernung, oder besser nach starrem Einbau der *H*-Atome verstanden.

I. Der ebene ungesättigte Sechserring (hydriertes Benzol).

§ 2. Beobachtungsliteratur. Zyklohexen: Kohlrausch (1, S. 339), Weiler (30), Morris (31), Wood (32), Godechot (33). 1,3-Zyklohexadien: Kohlrausch-Seka (16), Bonino-Manzoni (34), Murray (35); 1,4-Zyklohexadien: Kohlrausch-Seka (16). — Die Angaben für 1,4-Zyklohexadien sind unsicher und unvollständig; die Substanz konnte bisher noch nicht rein dargestellt und nur als Gemisch mit 1,3-Zyklohexadien beobachtet werden. Das Spektrum muß durch Differenzbildung gewonnen werden und man weiß nicht, wie viele und welche Linien beiden Substanzen gemeinsam sind.

§ 3. Die Symmetrie der zu erwartenden Schwingungsformen und die Auswahlregeln sind in Tabelle I für Benzol C_6H_6 mit ausgeglichenem Ring (durchwegs gleichartige *C-C*-Bindungen), für Zyklohexatrien (abwechselnd einfache und doppelte Bindungen im Sechserring entsprechend der Kekulé-Formel), für 1,4- und 1,3-Zyklohexadien und für Zyklohexen zusammengestellt. In Tabelle I und ebenso in Tabelle II enthält die erste Spalte die Symmetrieelemente der betreffenden Molekülkonfiguration und die Angabe, wie sich der Typus der zugehörigen Schwingungsform (A_1, A_2, B, C, D usw.) zu ihnen verhält; es bedeutet s = symmetrisch, as = antisymmetrisch, e = zweifach entartet; C_6, C_3, C_2 eine 6-, 3-, 2-zählige Drehachse parallel zur z-Richtung, die stets senkrecht zur Molekülebene steht; C_x, C_y sind zweizählige Drehachsen parallel zur x- bzw. y-Richtung, von denen erstere als Seitensymmetrale, letztere als Diagonale durch zwei Eckpunkte gelegt ist; σ_x, σ_y, σ_z sind Symmetrieebenen senkrecht zu einer der drei Koordinatenachsen; σ_z ist somit die Molekülebene.

Die dritte und vierte Spalte geben an, wie sich die zur Kette bzw. zur *CH*-Bindung gehörigen Valenz (ν)-, ebenen Deformations (δ)-, zur Ebene senkrechten Deformations (γ)-Frequenzen auf die Typen $A \ldots D$ verteilen. Dazu ist zu bemerken, daß bei Hydrierung, also beim Vorhandensein von CH_2-Gruppen, deren *CH*-Bindungen aus der Molekülebene herausragen, auch ν- und δ-Frequenzen der *CH*-Bindung zu σ_z antisymmetrisch sein können. Für nicht hydriertes

Tabelle I.

Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln für die Schwingungsformen des ebenen ungesättigten Sechserringes.

Symmetrie				Typus	Kette			CH			Auswahl	
C_6	C_2	σ_y	σ_z	Benzol (ausgeglichen); D_{6h}								
s	s	s	s	A_1'	1ν	—	—	1ν	—	—	p	ia
s	s	s	as	A_1''	—	—	—	—	—	1γ	v	a
s	s	as	s	A_2'	—	—	—	—	1δ	—	v	ia
s	s	as	as	A_2''	—	—	—	—	—	—	v	ia
as	as	as	s	B_2'	—	1δ	—	1ν	—	—	v	ia
as	as	as	as	B_1''	—	—	1γ	—	—	1γ	v	ia
as	as	s	s	B_2''	1ν	—	—	—	1δ	—	v	ia
as	as	s	as	B_2''	—	—	—	—	—	—	v	ia
e	as	e	s	C'	1ν	—	—	$1\nu+1\delta$	—		v	a
e	as	e	as	C''	—	—	—	—	—	1γ	dp	ia
e	s	e	s	D'	$1\nu+1\delta$	—		$1\nu+1\delta$	—		dp	ia
e	s	e	as	D''	—	—	1γ	—	—	1γ	v	ia
C_3	σ_y	σ_z		Zyklohexatrien; D_{3h}								
s	s	s		A_1'	2ν	—	—	$1\nu+1\delta$	—		p	ia
s	s	as		A_1''	—	—	—	—	—	1γ	v	a
s	as	s		A_2'	—	1δ	—	$1\nu+1\delta$	—		v	ia
s	as	as		A_2''	—	—	1γ	—	—	1γ	v	ia
e	e	s		C'	$2\nu+1\delta$	—		$2\nu+2\delta$	—		dp	a
e	e	as		C''	—	—	1γ	—	—	2γ	dp	ia
σ_x	σ_y	σ_z		1,4-Zyklohexadien; D_{2h}								
s	s	s		A	$2\nu+1\delta$	—		$2\nu+1\delta+1\gamma$			p	ia
s	s	as		B_1	—	—	1γ	$1\nu+1\delta+1\gamma$			v	a
s	as	s		B_2	$1\nu+1\delta$	—		$2\nu+1\delta+1\gamma$			v	a
as	s	s		B_3	2ν	—	—	$1\nu+2\delta$	—		v	a
s	as	as		C_1	—	—	1γ	$1\nu+1\delta+1\gamma$			dp	ia
as	s	as		C_2	—	—	—	—	—	2γ	dp	ia
as	as	s		C_3	$1\nu+1\delta$	—		$1\nu+2\delta$	—		dp	ia
as	as	as		D	—	—	1γ	—	—	2γ	v	ia
C_x	σ_y	σ_z		1,3-Zyklohexadien; C_{2v}								
s	s	s		A_1	$4\nu+1\delta$	—		$3\nu+3\delta+1\gamma$			p	a
s	as	as		A_2	—	—	2γ	$1\nu+1\delta+3\gamma$			dp	ia
as	as	s		B_1	$2\nu+2\delta$	—		$3\nu+3\delta+1\gamma$			dp	a
as	s	as		B_2	—	—	1γ	$1\nu+1\delta+3\gamma$			dp	a
C_x	σ_y	σ_z		Zyklohexen; C_{2v}								
s	s	s		A_1	$4\nu+1\delta$	—		$3\nu+3\delta+2\gamma$			p	a
s	as	as		A_2	—	—	2γ	$2\nu+2\delta+3\gamma$			dp	ia
as	as	s		B_1	$2\nu+2\delta$	—		$3\nu+3\delta+2\gamma$			dp	a
as	s	as		B_2	—	—	1γ	$2\nu+2\delta+3\gamma$			dp	a

Benzol und seine Derivate (Tabelle II) können nur γ-Schwingungen zu σ_z antisymmetrisch sein.

Die letzte Kolonne gibt die Auswahlregeln nach Placzek (62c) für jeden Schwingungstypus; es bedeutet v, p, dp . . . verboten, polarisiert, depolarisiert im R. E.; *i. a.*, *a* . . . inaktiv, aktiv in Ultrarotabsorption.

§ 4. Modellversuch und Ramanspektrum. Fig. 1 gibt oben die zum ebenen Sechserring gehörigen Schwingungstypen, in der Mitte das am Modell beobachtete Schwingungsspektrum und unten die am zugehörigen Molekültypus beobachteten Ramanfrequenzen an.

Zu den Schwingungsformen ist zu bemerken: Das Trenklersche Modell liefert, wie erwähnt, nur die ebenen Formen ω_1 bis ω_9 des Ringes C_6. Die ermittelten Formen stehen in jenen Fällen (Zyklohexatrien und Benzol), für die die Theorie ausgearbeitet ist [Bossche-Manneback (65,66) qualitativ und quantitativ mit ihr in befriedigender Übereinstimmung. Bei Verringerung der Zahl der Doppelbindungen im Ring ändern sich die Formen nicht wesentlich und bleiben immer vom gleichen Typus. Wohl aber ändern sich die zugehörigen Frequenzhöhen unter Umständen ganz beträchtlich. So hat Zyklohexatrien

entsprechend den 3 Doppelbindungen im Ring auch 3 Schwingungsformen, deren Frequenz in erster Linie von der Stärke der $C:C$-Bindung abhängt; nämlich ω_7, ω_8, ω_9, von denen die

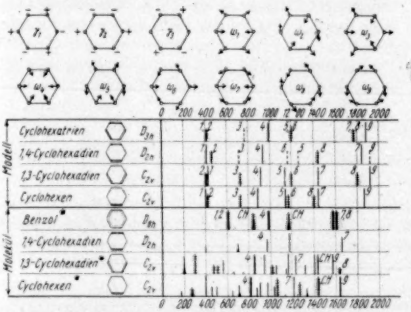


Fig. 1. Modell- und Ramanspektren für den ebenen Sechsring; quergestrichelte Linien werden als depolarisiert erwartet oder beobachtet, längsgestrichelte Linien werden als im R.E. verboten erwartet.

beiden ersten miteinander entarten. Zyklohexadien hat nur mehr 2 „$C:C$-Frequenzen"; im 1,4-Derivat übernehmen, wie es der Schwingungsform nach sein muß, ω_7 und ω_9 ihre Rolle, während im 1,3-Derivat die Formen von ω_8 und ω_9 die zwei Doppelbindungen beanspruchen und hohe Frequenzwerte zeigen. Dementsprechend gehören, worauf zu achten ist, die $C:C$-Frequenzen in den Spektren der beiden Zyklohexadiene zu verschiedenen Schwingungsformen; wenn, wie dies in der Tat der Fall ist, die $C:C$-Frequenzen in beiden Fällen verschieden sind, so gestattet dies ohne nähere Kenntnis der Theorie der Schwingungen noch keinen Rückschluß auf eine Verschiedenartigkeit der Festigkeit der Doppelbindungen.

Der nähere Vergleich der Modellspektren mit den in der untersten Abteilung von Fig. 1 eingetragenen Molekülspektren stößt auf folgende Schwierigkeiten:

1. Im Modell war das Verhältnis zwischen Valenz- und Deformationskonstante rund 20 : 1, während es im Molekül rund 10 : 1 ist; daher sind die δ-Frequenzen des Modells (ω_1, ω_2, ω_3) relativ zu nieder.
2. Das Modell liefert nur δ- und ν-Frequenzen des Ringes, während im Frequenzbereich unter 1800 cm^{-1} im Ramanspektrum außer δ- und ν-Frequenzen des Ringes auch die γ-Frequenzen des Ringes sowie δ- und γ-Frequenzen der CH-Bindungen auftreten.
3. Das Spektrum von 1,4-Zyklohexadien (vgl. § 1) ist unsicher und vom Spektrum des Benzols wird im folgenden gezeigt werden, daß es der Symmetrie D_{6h} und nicht der Zyklohexatriensymmetrie D_{3h} entspricht.
4. Die Polarisationsverhältnisse im Ramanspektrum sind, abgesehen von Benzol, noch zu wenig gesichert.

Trotzdem dürfte die Zuordnung der intensiven und hoch polarisierten Linien im Bereich von 800–1000 zur Pulsationsschwingung ω_4 gesichert sein; für Benzol und Zyklohexen wurde dies bereits von Placzek bzw. Weiler (30) vorgeschlagen. Die Depolarisationsfaktoren für diese Linie sind: In C_6H_6 für $\Delta\nu = 990$, $\varrho_n = 0{,}05$; in C_6H_8 für $\Delta\nu = 855$, $\varrho_n = 0{,}08$; in C_6H_{10} für $\Delta\nu = 815$, $\varrho_n = 0{,}03$, also durchaus ähnlich. Auch die Zuordnung der $C:C$-Frequenzen in der in Fig. 1 angegebenen Art zu den Formen ω_7, ω_8, ω_9 ist eindeutig. Die restliche Zuordnung, zuerst also die Trennung der CH- von den Ringfrequenzen, muß einer genaueren Kenntnis der Polarisationsverhältnisse, sowie der Erweiterung des Erfahrungsmaterials (z. B. der Aufnahme der Ramanspektren systematisch variierter Zyklohexenderivate) vorbehalten bleiben.

II. Die Symmetrie des Benzolringes.

§ 5. Literatur. Beobachtungen an $C_6H_{6-n}X_n$ ($n = 1 \ldots 6$): Kohlrausch und Mitarbeiter (3, 4, 12); Andrews und Mitarbeiter (36). Diskussion der Benzolsymmetrie: Kohlrausch (1, S. 223ff.; 2, 3, 4, 29), Simons (71), Placzek (62), Cabannes-Rousset (73), Weiler (80), Bonino (81). Die meisten Autoren schlossen auf trigonale Symmetrie; Kohlrausch hauptsächlich infolge einer unrichtigen Auslegung des Umstandes, daß im mono-, 1,3-di- und 1,3,5-trisubstituierten Benzol eine lagenkonstante, höchst intensive Linie fast an derselben Stelle ($\Delta\nu = 1000$) auftritt, wie in Benzol selbst [vgl. dazu (24, 25)]. Cabannes-Rousset schlossen auf trigonale Symmetrie aus dem Vergleich zwischen Theorie, Raman- und Ultrarotspektrum; es sind hauptsächlich die folgenden beiden Umstände, die ihre Schlußfolgerungen, die später von Weiler (40) übernommen[1]) wurden, hinfällig machen: Erstens hat sich ein Irrtum in die Auswahlregeln für trigonale Symmetrie eingeschlichen, der ziemliche Konfusion hervorrief und durch Placzek richtig gestellt wurde [handschriftliche Korrektur zum Sonderabdruck von (62b) sowie in (62c)]: In

[1]) Weiler ordnet überdies irrtümlicherweise den Schwingungstypen D (Tabelle I) bei hexagonaler Symmetrie dreifache Entartung zu.

D_{3h} (vgl. Tabelle I) oder C_{3h} sind alle entarteten Schwingungsformen, nicht nur die vom Typus C'', raman-aktiv und depolarisiert. Zweitens hat sich, insbesondere durch die Beobachtungen an schwerem Benzol (48, 49, 50) herausgestellt, daß die depolarisierten Benzolfrequenzen 850 und 1170 nicht zu Ringschwingungen, die das Objekt der Diskussion bildeten, sondern zu γ (*CH*)- bzw. δ (*CH*)-Schwingungen gehören.

§ 6. Die Symmetrie des Benzolringes. Wenn der Benzolring, der gemäß den Erfahrungen mit Röntgeninterferenzen als eben anzusehen ist, entsprechend der Kekulé-Formel abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen besäße und demnach als Zyklohexatrien aufzufassen wäre mit der Symmetrie D_{3h}, dann wären im Spektrum des Benzols nach Tabelle I im Frequenzbereich 0—1800 cm^{-1} als raman-aktive Linien zu erwarten: an polarisierten Linien zwei ν-Frequenzen der Kette und eine δ-Frequenz der *CH*-Bindung; an depolarisierten Linien zwei ν, eine δ- und eine γ-Frequenz der Kette, sowie zwei δ (*CH*)- und zwei γ (*CH*)-Frequenzen; insgesamt 3 polarisierte, optisch inaktive und 8 depolarisierte Linien, von denen 5 optisch aktiv sein sollten. Dies läßt sich mit dem beobachteten Ramanspektrum (Fig. 1) nicht vereinbaren; insbesondere wird nur eine einzige polarisierte Linie beobachtet, statt der erwarteten Zahl drei, obwohl nach der Theorie sowohl als nach der Erfahrung die polarisierten Linien immer hohe Intensität haben. Auch bei den Ultrarotbeobachtungen, deren Aussagen allerdings wegen des Auftretens von Ober- und Kombinationstönen mit einer gewissen Reserve zu verwerten sind, stößt man auf Widersprüche, da mit Ausnahme der γ-Frequenzen alle depolarisierten Linien optisch aktiv sein sollten, was nicht zutrifft.

Besäße der Ring die Kekulé-Struktur, dann wäre weiter die Symmetrie der Benzolderivate mit gleichartigem Substituenten X die folgende:

$C_6H_5 \cdot X$ .... C_{1h}	$1,2,3\text{-}C_6H_3 \cdot X_3$ .... C_{1h}
$1,2\text{-}C_6H_4 \cdot X_2$ .... C_{2v}	$1,2,4\text{-}C_6H_3 \cdot X_3$ .... C_{1h}
$1,3\text{-}C_6H_4 \cdot X_2$ .... C_{1h}	$1,3,5\text{-}C_6H_3 \cdot X_3$ .... C_{3h}
$1,4\text{-}C_6H_4 \cdot X_2$ .... C_{2v}	$1,2,3,4\text{-}C_6H_2 \cdot X_4$ .... C_{2v}
	$1,2,3,5\text{-}C_6H_2 \cdot X_4$ .... C_{1h}
	$1,2,4,5\text{-}C_6H_2 \cdot X_4$ .... C_{2v}
	$C_6H \cdot X_5$ .... C_{1h}
	C_6X_6 ..... D_{3h}

Da unter den vorkommenden Symmetrietypen nur die Symmetrien D_{3h} und C_{3h} zu Linienverbot bzw. Entartung führen, so könnten nur die Spektren von C_6H_6, C_6X_6, $1,3,5\text{-}C_6H_3 \cdot X_3$ eine durch Linienarmut ausgezeichnete Stelle einnehmen. Das Experiment zeigt aber, daß in bezug auf Linienarmut auch die Spektren von 1,3- und 1,2,4,5-substituierten Benzolen ausgezeichnet sind. Diese Verhältnisse sollen anhand der Fig. 1 und 2 und mit Hilfe der Tabelle II besprochen werden.

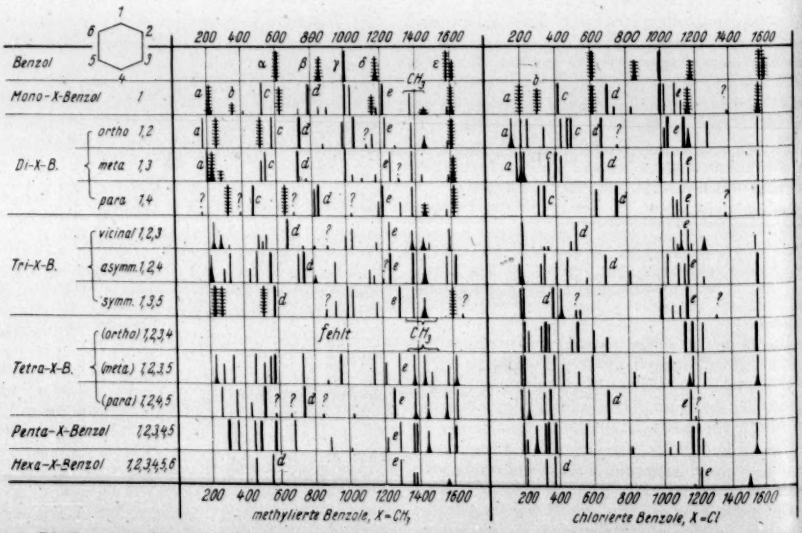


Fig. 2. Die Ramanspektren von Benzol und seinen Methyl- (linke Hälfte) und Chlorderivaten (rechte Hälfte).

Bei der Verwertung von Fig. 2 ist zu berücksichtigen, daß in den Spektren der Methylderivate auch Linien auftreten, die zu den inneren Schwingungen des komplexen Substituenten CH_3 gehören; aus dem Vergleich mit Spektren von Derivaten mit nicht komplexen Substituenten findet man ohne Schwierigkeit, daß mindestens die Linien bei 1375 und um 1440 cm^{-1} den $\delta(CH)$-Frequenzen der Methylgruppe zuzuordnen sind; auch die Konstanz ihrer Lage in sämtlichen Methylderivaten der Fig. 2 läßt dies sofort erkennen. Von diesen Frequenzen ist im folgenden abzusehen.

Die Abzählung der Linien in den einzelnen Spektren unter Weglassung der fraglichen und der zur Methylgruppe gehörigen ergibt dann eine Statistik, die in Fig. 3 durch die ausgezogene Linie dargestellt ist; als Ordinate ist die Zahl der Linien, als Abszisse die Zahl der Substituenten eingetragen, wobei zwei-, drei- und vierfacher Substitution noch die drei möglichen Stellungen der Substituenten unterschieden sind.

Fig. 3 enthält weiter die erwartete Linienzahl für den Fall trigonaler bzw. hexagonaler Symmetrie des Ringes. Der Ordinatenmaßstab für den ersteren Fall ist zur Vermeidung einer Ver-

Tabelle II.

Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln für die Schwingungsformen des substituierten Benzols.

Symmetrie			Typus	Kette	CH	Auswahl	
C_y	σ_x	σ_z	Monosubstitution; C_{2v}				
s	s	s	A_1	$4\nu + 2\delta$ —	$3\nu + 2\delta$ —	p	a
s	as	as	A_2	— — 1γ	— — 2γ	dp	ia
as	as	s	B_1	$3\nu + 2\delta$ —	$2\nu + 3\delta$ —	dp	a
as	s	as	B_2	— — 3γ	— — 3γ	dp	a
C_x	σ_y	σ_z	1,2-(Ortho)-Disubstitution; C_{2v}				
s	s	s	A_1	$5\nu + 2\delta$ —	$2\nu + 2\delta$ —	p	a
s	as	as	A_2	— — 3γ	— — 2γ	dp	ia
as	as	s	B_1	$3\nu + 3\delta$ —	$2\nu + 2\delta$ —	dp	a
as	s	as	B_2	— — 2γ	— — 2γ	dp	a
C_y	σ_x	σ_z	1,3-(Meta)-Disubstitution; C_{2v}				
s	s	s	A_1	$4\nu + 3\delta$ —	$3\nu + 1\delta$ —	p	a
s	as	as	A_2	— — 2γ	— — 1γ	dp	ia
as	as	s	B_1	$4\nu + 2\delta$ —	$1\nu + 3\delta$ —	dp	a
as	s	as	B_2	— — 3γ	— — 3γ	dp	a
σ_x	σ_y	σ_z	1,4-(Para)-Disubstitution; D_{2h}				
s	s	s	A	$3\nu + 1\delta$ —	$1\nu + 1\delta$ —	p	ia
s	s	as	B_1	— — 2γ	— — 1γ	v	a
s	as	s	B_2	$2\nu + 1\delta$ —	$1\nu + 2\delta$ —	v	a
as	s	s	B_3	$2\nu + 1\delta$ —	1ν — —	v	a
s	as	as	C_1	— — 2γ	— — 1γ	dp	ia
as	s	as	C_2	— — —	— — 1γ	dp	ia
as	as	s	C_3	$1\nu + 2\delta$ —	$1\nu + 1\delta$ —	dp	ia
as	as	as	D	— — 1γ	— — 1γ	v	ia
C_y	σ_x	σ_z	1,2,3-(Vicinal)-Trisubstitution; C_{2v}				
s	s	s	A_1	$5\nu + 3\delta$ —	$2\nu + 1\delta$ —	p	a
s	as	as	A_2	— — 2γ	— — 1γ	dp	ia
as	as	s	B_1	$4\nu + 3\delta$ —	$1\nu + 2\delta$ —	dp	a
as	s	as	B_2	— — 4γ	— — 2γ	dp	a
		σ_z	1,2,4-(Asymmetrisch)-Trisubstitution; C_{1h}				
		s	A	$9\nu + 6\delta$ —	$3\nu + 3\delta$ —	p	a
		as	B	— — 6γ	— — 3γ	dp	a
C_3	σ_x	σ_z	1,3,5-(Symmetrisch)-Trisubstitution; D_{3h}				
s	s	s	A_1'	$2\nu + 1\delta$ —	1ν — —	p	ia
s	s	as	A_1''	— — 2γ	— — 1γ	v	a
s	as	s	A_2'	$1\nu + 1\delta$ —	— 1δ —	v	ia
s	as	as	A_2''	— — —	— — —	v	ia
e	e	s	C'	$3\nu + 2\delta$ —	$1\nu + 1\delta$ —	dp	a
e	e	as	C''	— — 2γ	— — 1γ	dp	ia

wirrung um 4 Einheiten gehoben. Diese strichliert eingetragene „Erwartung" bezieht sich auf die Summe der erlaubten ν- und δ-Frequenzen

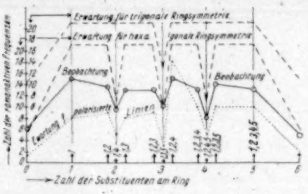


Fig. 3. Die Linienzahl im Spektralbereich unter 1800 cm^{-1} als Funktion der Art der Substitution.

der Kette und der γ- und δ-Frequenzen der CH-Bindung; weggelassen wurden also die $\nu(CH)$-Frequenzen, die um 3000 liegen und auch in den Spektren der Fig. 2 nicht mitgezählt sind, überdies aber die γ-Frequenzen der Kette, die erfahrungsgemäß so tief liegen, daß sie im allgemeinen nicht mehr beobachtet werden[1]).

Nun übersieht man sofort, daß bei trigonaler Ringsymmetrie nur das 1,3,5-substituierte Derivat spektral ausgezeichnet ist, während bei hexagonaler Ringsymmetrie nicht nur das 1,3,5-, sondern auch das 1,3- und 1,2,4,5-Derivat Symmetrien besitzen, die durch Entartung oder Linienverbot zu einer mit der Erfahrung (ausgezogene Linie) übereinstimmenden spektralen Linienarmut führen. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich, wenn man die Beobachtung mit der Zahl der bei ausgeglichenem Ring zu erwartenden polarisierten Linien (punktierte Linie) vergleicht.

Ebenso wie die Zahl der im R. E. erlaubten Linien führen auch die beobachteten Polarisationsverhältnisse in den Spektren der Derivate zur Ausschließung der trigonalen Ringsymmetrie [vgl. (24, 25)], was an einigen Beispielen erläutert sei: Hätte der Ring trigonale Symmetrie, dann besäßen z. B. die Mono-X-Benzole oder die Meta-di-X-Benzole nur die Molekülebene als Symmetrieelement. Nur die zur σ_z-Ebene antisymmetrischen Schwingungen dürften depolarisiert sein, also nur die ganz tiefen γ-Frequenzen der Kette und die etwas höheren γ-CH-Frequenzen. Zweifellos wurde aber für eine Reihe von Monoderivaten völlige Depolarisation der Linie um 1600 beobachtet; sie kann zu keiner γ-Schwingung der Kette gehören, weil sie dafür zu hoch ist; sie kann aber auch nicht einer γ-CH-Schwingung zugeordnet werden, da sie (vgl. Fig. 2) auch bei sechsfacher Substitution des Ringes, also bei Ersatz aller H-Atome, erhalten bleibt. Somit muß es sich um eine ebene Schwingung handeln und das Monoderivat muß außer der Symmetrieebene selbst noch mindestens ein Symmetrieelement besitzen, gegen welches die betreffende Schwingung antisymmetrisch sein und dadurch Ursache zur Depolarisation der zugehörigen Ramanlinie geben kann.

Wird somit die trigonale Symmetrie ausgeschlossen, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, dem Ring hexagonale Symmetrie zuzuordnen. Aus Röntgen- und Elektroneninterferenzen muß auf die Ebenheit des Ringes, aus dem fehlenden Dipolmoment von symmetrisch di- und trisubstituierten Derivaten auf die Ebenheit des ganzen Moleküles C_6X_6 geschlossen werden. Somit besitzt C_6X_6 (bei einfachem Substituenten X) die Symmetrie D_{6h}. Die Symmetrieverhältnisse und die Auswahlregeln für C_6X_6 wurden in Tabelle I angegeben; für die übrigen Derivate $C_6H_{6-n} \cdot X_n$ sind sie in Tabelle II vereinigt, die ebenso angelegt ist wie Tabelle I, und wieder die Ketten- und CH-Schwingungen zu trennen ermöglicht. Die Verhältnisse für die in der Tabelle nicht angeführten mehr als dreifach substituierten Derivate [1,2,3,4 ... $C_{2v}(x)$; 1,2,3,5 ... $C_{2v}(y)$; 1,2,4,5 ... D_{2h}; 1,2,3,4,5 ... $C_{2v}(y)$] sind aus den Angaben für die analogen Symmetrien leicht abzuleiten[1]).

III. Das Schwingungsspektrum von Benzol.

§ 7. Literaturnachweis. Ramanspektrum von Benzol: Ältere Literatur bei Kohlrausch (1, S. 329); Wood (39), Krishnamurti (47), Graßmann-Weiler (40), Eppstein-Steiner (51) (Benzolkristall). Von „schwerem" Benzol C_6D_6: Klit-Langseth (48), W. R. Angus und Mitarbeiter (49), Wood (50). Polarisationsmessungen: Bär (67), Hanle (68), Heidenreich (69), alle mit zirkularpolarisiertem Licht; Bhagavantam (70), Simons (71), Cabannes-Rousset (73), Rao (75) mit natürlichem Licht; Pienkowski (72) mit linearpolarisiertem Licht. Ultrarot-Absorption: Coblentz (82), Bell (83), Daugherty (84), Barnes (85), Lambert-Lecomte (86), Buß (87), Barnes-Brattain (88); letztere auch an C_6D_6. Feinstruktur der Ramanlinien: Howlett (56) Mesnage (57), Gerlach (58), Bloch (59), Bhagavantam (60), Specchia-Scandurra (61).

1) Dies trifft nicht ganz zu; doch ändert die Mitberücksichtigung der Ketten-γ-Frequenzen nichts am qualitativen Ergebnis der Fig. 3 und macht sie nur etwas weniger übersichtlich.

1) Zum Beispiel: Das 1,2,3,5-Derivat hat die Symmetrie $C_{2v}(y)$. Laut Tabelle gehören zum Typus A_1 insgesamt $7\nu + 4\delta$-Frequenzen. Die beiden metaständigen H-Atome können nur je eine totalsymmetrische ν- und δ-Schwingung ausführen; somit verbleiben $6\nu + 3\delta$-Frequenzen vom Typus A_1 für die Kette.

Theorie der Benzolschwingungen: Wilson (64), Bossche-Manneback (65), Manneback (66).

§ 8. Die quantitative Deutung des Benzolspektrums. Nachdem die Untersuchung der Derivatspektren einerseits (vgl. § 6 und 13), des Spektrums von schwerem Benzol andererseits (48, 49, 50) gezeigt hatte, daß von den Benzollinien α bis ε der Fig. 2 die beiden Linien β und δ zur CH-Bindung gehören, ε jedoch nicht, war die Zuordnung der Frequenzen bei Kenntnis des spektralen Polarisationszustandes und der molekularen Symmetrie nicht mehr schwierig. Es konnten die polarisierten Linien $\gamma = 990$ und $\eta = 3050$ nur zu den totalsymmetrischen Schwingungen (Typus A_1' in Tabelle I) und die depolarisierten Linien nur zum Typus C'' und D' gehören. Die zu den 20 Frequenzen des obersten Feldes von Tabelle I gehörigen Typen der Schwingungsformen, sowie die zur Berechnung ihrer Frequenzhöhe nötigen Formeln sind aus den theoretischen Untersuchungen von Wilson (64) und Manneback (65) bekannt. Die von Wilson angegebenen Schwingungsformen sind in Fig. 4 zusammengestellt. Bezüglich der Formeln vgl. man (64) oder (25).

Kohlrausch (25) hat versucht, mit Hilfe der Wilsonschen Formeln, zu deren Ableitung Benzol als Valenzkraftsystem aufgefaßt wird, das Schwingungsspektrum quantitativ zu beschreiben. Es sollen F, D, G die Kraftkonstanten der $C \cdot C$-Bindung, f, d, g die der $C \cdot H$-Bindung bedeuten; F und f sind Valenzfederkräfte; D und d bzw. G und g sind winkelerhaltende Kräfte, die Deformationen in bzw. senkrecht zur Molekülebene rückgängig machen. Die Rechnung wurde sowohl für C_6H_6 als für C_6D_6 durchgeführt; für die Federkräfte wurden die Werte verwendet:

C_6H_6	C_6D_6	
$F = 7{,}65$	$7{,}58 \cdot 10^5$	Dyn/cm
$f = 5{,}02$	$5{,}10$	Dyn/cm
$D = 0{,}64$	$0{,}64$	Dyn/cm
$d = 0{,}74$	$0{,}86$	Dyn/cm
$g = 0{,}34$	$0{,}34$	Dyn/cm

Zur Bestimmung von G, das nur in Schwingungsformen auftritt, die weder im R. E. noch in Absorption beobachtbar sind, liegt kein Anhaltspunkt vor. Die mit obigen Werten errechneten Frequenzen sind in Tabelle III Spalte 4 und 6 zusammengestellt; Spalte 5 und 7 enthält die Beobachtungswerte, wobei Frequenzen, die in Absorption beobachtet wurden (88) in eckige Klammern gesetzt sind. Die erste Spalte enthält die von Wilson gewählte Bezeichnung der Frequenzen, die mit der von Fig. 4 übereinstimmt. Spalte 2 gibt in der schon in Tabelle I verwendeten Art den Typus der Schwingungsformen an, dann die Zuordnung zu ν-, δ-, γ-Frequenzen und hierauf die Auswahlregeln entsprechend den Angaben von Tabelle I. In Spalte 3 endlich sind jene Bezeichnungen eingeführt, die im vorliegenden Bericht aus äußeren Gründen für die Ringschwingungen (vgl. die Bezeichnung in Fig. 1) gewählt wurden und auch im weiteren verwendet werden.

Bezüglich der Diskussion der Ergebnisse dieser Tabelle sei auf die Originalarbeit (25) verwiesen. Hier sei nur hervorgehoben:

Erstens, daß es gelingt, mit nahe denselben Kraftkonstanten sowohl für C_6H_6 als für C_6D_6 das Schwingungsspektrum mit jener Annäherung richtig zu berechnen, die man von den vereinfachenden Voraussetzungen, die der Beschreibung des Moleküls durch ein Valenzkraftmodell zugrunde liegen, erwarten kann.

Zweitens, daß sich die Frequenzen in der Tat in zwei Gruppen, in $C \cdot C$- und $C \cdot H$-Frequenzen teilen lassen; erstere verringern, wie die Zahlen von Tabelle III zeigen, beim Ersatz von H durch D ihren Wert im Mittel um 3,7 Proz., letztere um 22,8 Proz. Bei den $C \cdot C$-Frequenzen schwingen die H-Atome in Phase mit den C-Atomen; beim Übergang zu D ändert sich daher die schwingende Masse von $C + H = 13$ auf $C + D = 14$, die zugehörige Frequenz daher ungefähr wie $\sqrt{13/14}$, das ist um 3,6 Proz. Bei den CH-Frequenzen schwingen die C- und H-Atome im

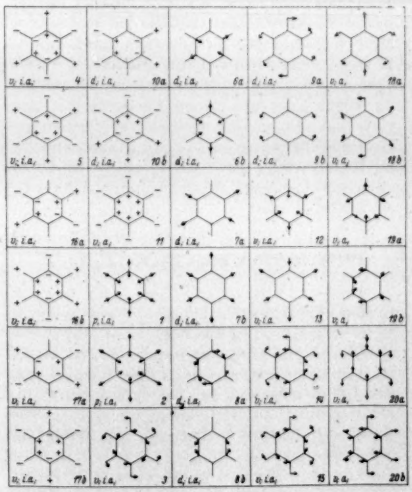


Fig. 4. Typus der Schwingungsformen des Benzols. Zwei durch a und b unterschiedene Formen entarten miteinander und haben dieselbe Frequenzhöhe.

Tabelle III.

Das Schwingungsspektrum von C_6H_6 und C_6D_6.

1	2	3	4	5	6	7
	Schwingungstypus		C_6H_6		C_6D_6	
ω		ω	ber.	beob.	ber.	beob.
1	A_1' $\nu(CC)$ p, ia	4	992	992	944	944
2	A_1' $\nu(CH)$ p, ia		3060	3060	2292	2292
3	A_2' $\delta(CH)$ v, ia		1258	—	1058	—
4	B_1'' $\gamma(CC)$ v, ia	γ_1	?	—	?	—
5	B_2'' $\gamma(CH)$ v, ia		?	—	?	—
6ab	D' $\delta(CC)$ dp, ia	1, 2	605	605	583	583
7ab	D' $\nu(CH)$ dp, ia		3180	3047	2488	2265
8ab	D' $\nu(CC)$ dp, ia	7, 8	1584	1584	1550	1550
9ab	D' $\delta(CH)$ dp, ia		1178	1178	867	867
10ab	C'' $\gamma(CH)$ dp, ia		849	849	666	666
11	A_1'' $\gamma(CH)$ v, a		782	[670]	584	[?]
12	B_1' $\delta(CC)$ v, ia	3	1000	—	948	—
13	B_1' $\nu(CH)$ v, ia		3056	—	2296	—
14	B_2' $\nu(CC)$ v, ia	9	1852	—	1842	—
15	B_2' $\delta(CH)$ v, ia		1094	—	838	—
16ab	D'' $\gamma(CC)$ v, ia	$\gamma_{2,3}$	?	—	?	—
17ab	D'' $\gamma(CH)$ v, ia		?	—	?	—
18ab	C' $\delta(CH)$ v, a		984	[1025]	790	[797]
19ab	C' $\nu(CC)$ v, a	5, 6	1503	[1477]	1418	[1439]
20ab	C' $\nu(CH)$ v, a		3058	[3075]	2298	[2294]

Gegentakt, für die Frequenz ist die reduzierte Masse der *CH*- bzw. der *CD*-Bindung maßgebend; ihr reziproker Wert ändert sich von $1/C + 1/H = 1{,}083$ auf $1/C + 1/D = 0{,}583$, die Frequenz somit ungefähr um $\sqrt{0{,}583/1{,}083}$, das ist um 26,6 Proz., vorausgesetzt, daß die Kraftkonstanten dabei ungeändert bleiben.

Drittens, daß die „*C* : *C*-Frequenz" $\varepsilon = \omega_{7,8} \simeq 1600$, die zu einer zweifach entarteten $\nu(CC)$-Schwingung gehört, eine einzelne depolarisierte Linie sein sollte, während in Wirklichkeit (vgl. Fig. 1 oder 2) ein Doublett beobachtet wird. Wilson (64) erklärt dies für C_6H_6 als Resonanzaufspaltung, indem $\omega_{1,2} + \omega_4$ nahe gleich $\omega_{7,8}$ ist. Für C_6D_6 trifft diese zufällige Zahlenbeziehung nicht mehr zu und Wood (50) betont ausdrücklich, diese Frequenz im Spektrum von C_6D_6 als einfache Linie gefunden zu haben; dagegen haben aber sowohl Klit-Langseth (48) als Angus (49) deutliche Aufspaltung beobachtet. Hier liegt noch eine Schwierigkeit. Kohlrausch (25) erinnert daran, daß dieselben Ursachen, die für den flüssigen Zustand häufig Abweichungen von den Auswahlregeln bewirken, auch eine Aufhebung der Entartung von $\omega_{7,8}$ und damit eine Aufspaltung in ω_7 und ω_8 bewirken könnten.

Es ist nicht zu erwarten, daß die einfachen, dem Valenzkraftsystem zugrunde liegenden Voraussetzungen imstande sind, den tatsächlichen Verhältnissen auch bei andern sechsfach substituierten Benzolen gerecht zu werden. Wahrscheinlich werden bei z. B. Hexamethyl- und Hexachlorbenzol die zwischen den Substituenten wirkenden abstoßenden Kräfte nicht mehr vernachlässigbar sein. Immerhin erhält man bei Verwendung der Wilsonschen Formeln noch brauchbare Größenordnungen. Setzt man $F = 7{,}6$, $\varphi = 4{,}3$ bzw. $3{,}1 \cdot 10^5$ für das Methyl- bzw. Chlorderivat [das sind die für Methan und Methylchlorid gültigen Konstanten (vgl. 1, S. 154)], so ergeben sich für die Wilsonschen Frequenzen ω_1 und ω_2 (Pulsationsschwingungen) die Werte 1380 und 528 im Methylderivat bzw. 1264 und 326 im Chlorderivat. Die zugehörigen Beobachtungswerte dürften sein: 1280 und 550 im Hexamethyl-, sowie 1220 und 370 im Hexachlorbenzol; das sind die in Fig. 2 mit *d* und *e* bezeichneten Linien.

IV. Monosubstituiertes Benzol, $C_6H_5 \cdot X$.

§ 9. Der Literaturnachweis für die wichtigsten Derivate ist in Tabelle IV zusammengestellt; u. bedeutet eigene, noch unveröffentlichte Messungen; die Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis, Abschnitt IX; Klammerung der Ziffern bedeutet, daß im Substituenten ein *H*-Atom durch die Methylgruppe ersetzt ist. Die Tabelle erfaßt etwa 60 Derivate; im übrigen sei noch auf die ältere Literatur (1, S. 328) und auf die Literaturnummern 30–46 verwiesen. Polarisationsmessungen vorwiegend bei Simons (71), Cabannes-Rousset (73).

§ 10. Empirische Regelmäßigkeiten. In Fig. 5 sind für ausgewählte Beispiele mit relativ

Tabelle IV.

Literaturnachweis zur Beobachtung an Monoderivaten.

$X =$	SH	Br	J	NO_2	$CH:CH_2$	$C\vdots N$	$C\vdots CH$	$O\cdot CO\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot X$	u.	8	36	27	37	8	1	38
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot X$	27	27	—	1	1	27	1	31
$C_6H_5\cdot CO\cdot X$	11	11	—	—	(14)	—	—	—
$X =$	H	NH_2	OH	CH_3	Cl	C_6H_5	OR	$CH_2\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot X$	40	1	8	8	4	1	12	2
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot X$	8	27	27	27	27	2	—	2
$C_6H_5\cdot CO\cdot X$	11	11	9	11	11	11	8	11
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot X$	11	—	11	11	11	11	11	13
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot X$	11	(11)	9	11	11	11	8	—
$X =$	CH_2	NH	O	S	Se	$CH:CH$	$C\vdots C$	$CO\cdot CH_2\cdot CO$
$C_6H_5\cdot X\cdot CH_3$	27	u.	12	u.	—	1	1	13
$C_6H_5\cdot X\cdot C_6H_5$	2	1	1	41	41	2	2	13

einfach gebauten Substituenten X die Ramanspektren gezeichnet; in jenen Fällen, wo Polarisationsmessungen vorliegen, wurde der Substituent am Beginn der Zeile mit einem Stern gekennzeichnet. Die Reihenfolge der Substituenten ist hier und in den meisten der späteren Figuren so gewählt, daß der Wert für $\omega_0 \sim \sqrt{f/\mu}$ der $C\cdot X$-Bindung von oben nach unten abnimmt. Ist die Frequenz der Schwingung $X \leftrightarrow (CH_3)$ aus dem Spektrum des Methylderivates bekannt, so läßt sich die Frequenz ω_0, die einer Schwingung $X \leftrightarrow C$ entsprechen würde, wenn sich f nicht geändert hätte, leicht berechnen. Die Zahlen für ω_0, die im späteren noch verwendet werden, sind:

$X = NH_2$	$\omega_0 = 1099$ cm^{-1}
OH	1102
F	1077
CH_3	1052
$C\vdots CH$	1000
$C\vdots N$	987
SH	766
Cl	775
Br	654
J	578

Da zur Raumersparnis nur der hauptsächlich interessierende Frequenzbereich unter 1700 cm^{-1} gezeichnet wurde, so sind die Spektren unvollständig und zu ergänzen: Durch die um 3000 liegenden ν-Frequenzen der aromatischen CH-Bindung, durch die CD-Linie bei 2270 in $C_6H_5\cdot D$ und durch die „inneren" Frequenzen der Substituenten NH_2 (3300), OH (3400), CH_3 (2900), $C\vdots CH$ (2120), CN (2220), SH (2560).

Die in Fig. 5 auftretenden Linien lassen sich trennen in solche, die vom Substituenten nahe unabhängig sind und solche, die mit X, bzw. mit dem dazugehörigen $\omega_0 \sim \sqrt{f/\mu}$ mehr oder weniger deutlich und regelmäßig variieren. Zu letzteren gehören insbesondere die mit a, b, c, d, e bezeichneten Linien, die auch in den Di- und Triderivaten wiederzufinden sind (vgl. z. B. Fig. 2). Die Zusammengehörigkeit dieser Linien kann teils an der Frequenzhöhe, teils an der Ähnlichkeit von relativer Intensität und von Polarisation erkannt werden. Für die stets wiederkehrenden gleichartigen Polarisationsgrade zusammengehöriger Linien gibt Tabelle V einen Beleg.

Die X-unempfindlichen Frequenzen gehören offenbar entweder zu CH-Schwingungen oder zu Schwingungsformen der Kette, bei denen der Substituent wenig oder gar nicht mitbewegt wird; das wird insbesondere dann der Fall sein, wenn

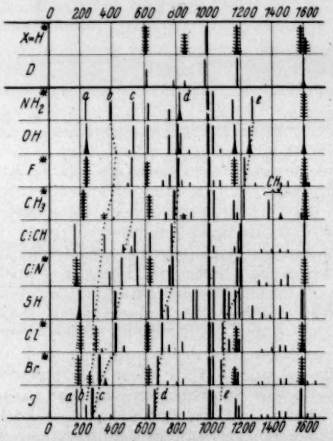


Fig. 5. Ramanspektren von Benzol und Monoderivaten.

Tabelle V.

Polarisationsverhältnisse im Spektrum von Monoderivaten.

X	a	b	c	615	d	830	1000	1025	1155	e	1600
NH_2....	234(3)	388(3)	532(3)	617(3)	822(8b)	—	996(10)	1030(5)	1147(3)	1272(4)	1601(10)
	—	—	—	—	p	—	p	?	—	0,40	0,75
CH_3....	217(8b)	348(1)	521(7)	622(4)	785(12)	842(1)	1002(10)	1032(6)	1153(3)	1209(8)	1603(5b)
	0,88	dp	0,34	0,85	0,10	dp	0,06	0,27	0,88	0,25	0,92
Cl.....	196(10)	294(4)	417(8)	611(8)	700(8)	825(1)	999(12)	1020(7)	1165(4b)	1079(6)	1580(7b)
	0,87	0,86	0,32	0,89	0,13	—	0,06	0,19	0,88	0,10	0,87
Br	181(7)	255(2)	315(8)	613(3)	672(5)	820(00)	998(12)	1019(5)	1156(2b)	1068(4)	1575(5b)
	~0,84	~0,70	~0,20	~0,84	p	—	0,08	~0,08	dp	0,10	dp

das substituierte C-Atom nahe senkrecht zur $C-X$-Bindung schwingt. Liegt dabei die $C \cdot X$-Bindung auf der Symmetrieachse C_y (Substituion in 1; 1,4; 1,2,3; 1,3,5 usw.), dann wird die zugehörige Schwingung antisymmetrisch und daher depolarisiert oder verboten sein. Zu solchen Kettenschwingungen gehören die depolarisierten Linien bei 615 (völlig X-unabhängig) und 1600 (schwach abhängig). Zu γ- oder $\delta(CH)$-Frequenzen gehören die Linien bei 1160 (dp), sowie vermutlich die schwachen Linien um 750, 830 und 1480; es sind dies fast durchwegs Frequenzen, für die kräftige Ultrarotabsorption beobachtet wurde. Bezüglich der von X abhängigen Linien sei hervorgehoben, daß speziell der Gang der „d-Linie" sich linear darstellen läßt, wenn ω_d^2 als Funktion von ω_0^2 gezeichnet wird; es ergibt sich:

$$\omega_d^2 = 0{,}350 \cdot 10^6 + 0{,}239\,\omega_0^2 .$$

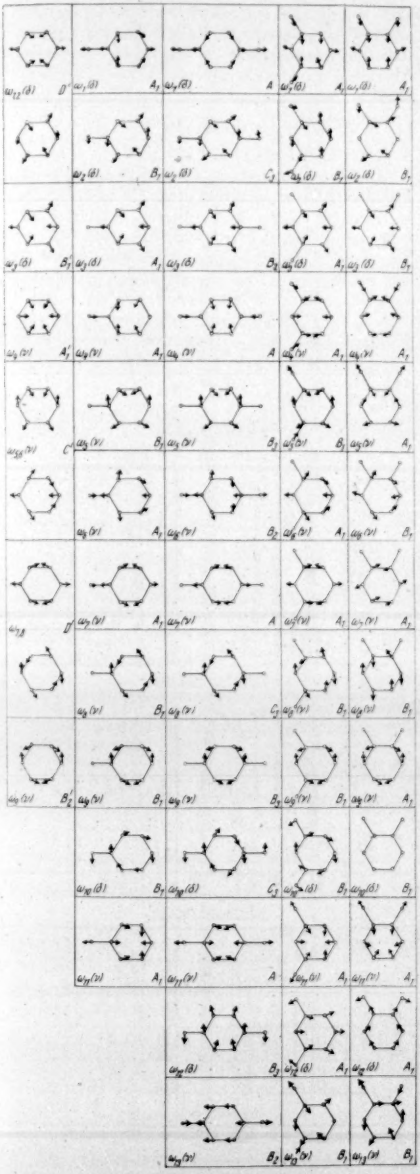
Abweichungen von der spektralen Ähnlichkeit finden sich vorwiegend für $X = C \equiv CH$ und $X = CN$ (vgl. die Linien um 550), was ebenso wie die Abweichung der Frequenz a auf die Struktur von X zurückzuführen sein dürfte; ferner bei $X = SH$ (vgl. die Doppellinie um 900), wofür eine Erklärung derzeit nicht gegeben werden kann.

§ 11. Modellversuch und Ramanspektrum. Das Trenklersche Modell wurde für die Versuche mit ein- und mehrfach substituiertem ausgeglichenen Benzolring so abgeändert, daß nun das Verhältnis Valenzkraft : Deformationskraft so wie im Molekül ungefähr 10 : 1 war. Die Schwingungsformen wurden zur Bestimmung von Richtung, Größe und Phase der Massenamplituden teils photographisch (mit festem und bewegtem Film), teils subjektiv mit stroboskopischer Methode bestimmt. Nehmen irgendwelche Massen an der Schwingung nicht teil, dann sind in Fig. 6 keine Pfeile eingetragen. Die Massen der Substituenten wurden passend variiert um die X-Empfindlichkeit der Frequenzen zu bestimmen; m_1 bedeutet im weiteren eine mit einer Ringmasse nahe gleich große, m_2 eine nahe doppelt, m_3 eine etwa viermal so große Masse des oder der Substituenten. Dies entspricht ungefähr dem Verhältnis der Substituentenmassen von $X = CH_3$ (15), Cl (36), Br (80). Im Modell war dabei die CX-Bindung unveränderlich, und zwar etwa zwei Drittel der Federkraft der $C \cdot C$-Bindung im Ring; im Molekül nimmt die Federkraft der CX-Bindung von CH_3- nach Br ab.

Die für C_6, C_6m_1, $m_1C_6m_1$ (o, m, p) ermittelten Schwingungsfiguren sind in Fig. 6 zusammengestellt. Die Bezifferung $\omega_1 \ldots \omega_9$ entspricht der von Fig. 1; die Bezeichnung des Symmetrietypus entspricht der von Tabelle I und II.

Zur Fig. 6 ist zu bemerken: In C_6 (erste Spalte) wurden die Formen $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_5 + \omega_6$, $\omega_7 + \omega_8$ in Wirklichkeit entartet beobachtet, hier jedoch zum besseren Verständnis des Zusammenhanges mit den Schwingungsformen des substituierten Ringes, als getrennte Formen eingetragen. In allen 5 Spalten konnte die im übrigen gesicherte Form für ω_3 nur bei der Frequenzstelle ihres ersten Obertones, nie im Grundton erhalten werden. Je mehr Substituenten am Ring sitzen, um so weniger gelang es, sämtliche Schwingungsformen zu beobachten; zum Teil wird dies wohl daran liegen, daß die Frequenzen dichter aneinander rücken und die Schwierigkeit sie zu trennen bei der vorhandenen starken Dämpfung und bei der unvermeidlichen Beeinflussung des Systems durch die Art der Anregung zunimmt. Es treten aber noch andere Störungen auf; so insbesondere bei Variation der Massen unverständliche Frequenzsprünge, die sich vorwiegend bei den hochfrequenten Schwingungsformen ω_5, ω_6, ω_8 einstellen. Weniger unverständlich, ja vielleicht unerwartet gering sind die Verzerrungen der Schwingungsform; sie dürften hauptsächlich auf die Unsymmetrien der Anregung und der ganzen Versuchsanlage zurückzuführen sein. So unangenehm alle diese Störungen sind, so sind sie doch nicht groß genug, um den Wert dieser Modellversuche wesentlich zu verringern.

Den am Modell für den Ring und seine Monoderivate beobachteten Spektren (Abszisse: Schwingungszahl/Minute) sind die Ramanspektren (Abszisse: cm^{-1}) für vergleichbare Moleküle



Erklärung zu nebenstehender Figur:

Fig. 6. Schwingungsformen des Trenklerschen Modelles für den ausgeglichenen Ring C_6 und seine Mono- und Diderivate.

in Fig. 7 gegenübergestellt[1]). Für die Zuordnung einer Ramanlinie zu einer Modellfrequenz sind folgende Umstände maßgebend:

1. Die Vorschriften der Auswahlregeln sind zu erfüllen; für die Modellschwingung ist die Form beobachtet worden, daher die Symmetrie der Schwingung und ihre Auswahlvorschrift nach Tabelle II bekannt (quergestrichelt: depolarisiert, längsgestrichelt: verboten).
2. Die Verteilung der Frequenzhöhen muß sich wenigstens ungefähr auch im Ramanspektrum wiederfinden.
3. Die Variation der Frequenzhöhe mit dem Substituenten muß wenigstens ungefähr im Ramanspektrum wiedergegeben werden.

Ist die Symmetrie nicht gar zu nieder, dann schränkt schon die Beachtung von 1 und 2 die Willkür bei der Zuordnung so ein, daß nur geringe Unsicherheiten überbleiben. Völlig zweifelsfrei ist andererseits das Verfahren natürlich nicht, insbesondere dann nicht, wenn die Modellversuche nicht vollständig sind, wenn Polarisationsmessungen für das Ramanspektrum fehlen usf.; die Ergänzung durch die theoretische Behandlung ist notwendig und wird, wenn die Grundlagen der Theorie auch nicht exakt sein sollten, die letzten Unsicherheiten beseitigen.

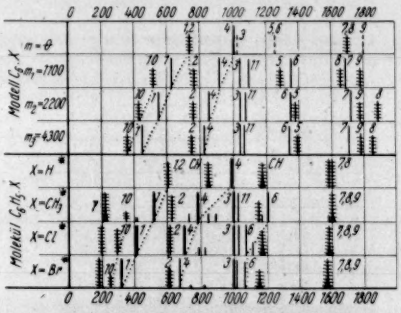


Fig. 7. Vergleich zwischen Modell- und Ramanspektrum von Benzol und Monoderivaten.

1) In Fig. 7 sowohl als in den analogen Figuren 11, 12, 13, 14 sind zur Erleichterung des Überblickes die inneren Frequenzen 1375 und 1420 der substituierenden Methylgruppe $X = CH_3$ weggelassen worden.

Wird die Zuordnung für die untere Hälfte der Fig. 7 in dieser Art durchgeführt, so ergibt sich für die in Tabelle V (vgl. auch Fig. 5) zusammengestellten typischen Linien im Spektrum der X-Benzole: Die Linien *b*, *c*, 615 und 1000 stammen von den Deformationsschwingungen ω_{10}, ω_1, ω_2, ω_3; die Linien *d*, 1020, *e*, 1600 gehören zu den Valenzschwingungen ω_4, ω_{11}, ω_6 und $\omega_{7,\,8,\,9}$; die depolarisierte Linie 1155 entspricht entweder ω_5 oder, was nach den Ergebnissen an den Diderivaten viel wahrscheinlicher ist, einer $\delta(CH)$-Schwingung. Die Linie *a* endlich ist einer γ-Schwingung des Ringes zuzuordnen. Damit haben sämtliche Hauptlinien des Monoderivatspektrums ihre Erklärung gefunden und unbefriedigend bleibt im wesentlichen nur das Verhalten der Linie 1600; besteht zufällige Entartung für die Formen $\omega_7, \omega_8, \omega_9$, dann würde man die „Mischlinie" eigentlich merklich polarisiert erwarten, da nur ω_8, ω_9 antisymmetrisch sind, während ω_7 eine symmetrische Schwingung darstellt. Für 1600 wird aber allgemein ein ϱ_n gefunden, das entweder gleich $^6/_7$ oder nur sehr wenig kleiner [Cabannes-Rousset (73)] angegeben wird.

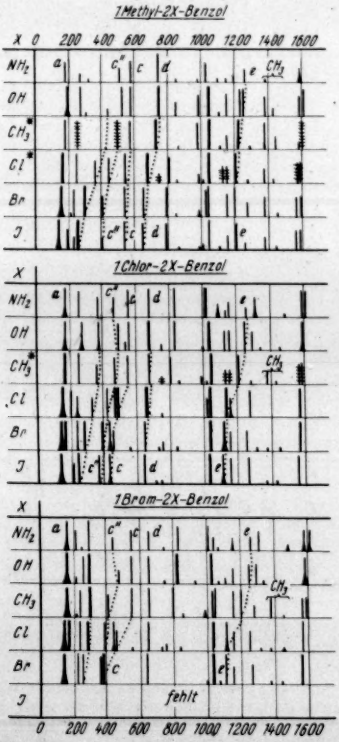


Fig. 8. Spektren von orthosubstituiertem Methyl-, Chlor- und Brombenzol.

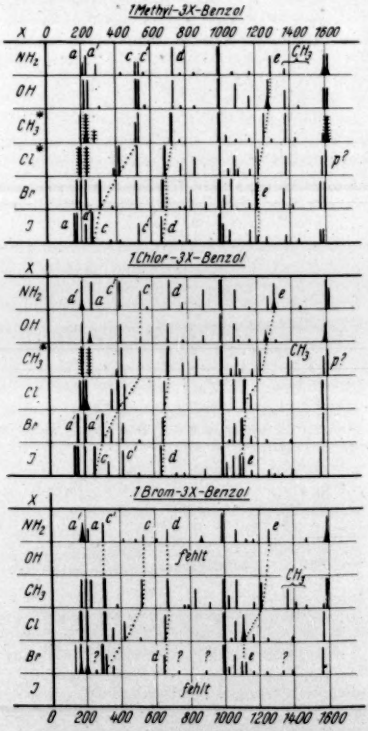


Fig. 9. Spektren von metasubstituiertem Methyl-, Chlor- und Brombenzol.

V. Disubstituiertes Benzol $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

§ 12. Literaturnachweis:

Die Zahlen in Tabelle VI beziehen sich wieder auf den Literaturnachweis von Abschnitt IX; u. bedeutet eigene noch unveröffentlichte Beobachtungen; man vergleiche dazu die älteren Beobachtungen (1, S. 333). Verwiesen sei ferner auf die in der Tabelle nicht angeführten Messungen an den Parafluorderivaten mit $X = F$ und $Y = NH_2$, J, NO_2 (20 und 27), sowie an *m*- und *p*-Nitrobenzol (27). Insgesamt wurden rund 150 Diderivate bearbeitet. Polarisationsmessungen an den Xylolen bei Simons (71) und Czapska (74).

Tabelle VI.
Literaturnachweis zur Beobachtung an Diderivaten.

X / Y	OH			CH_3			Cl			Br			OCH_3			$CO \cdot OR$			$CO \cdot Cl$		
	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	m	p
OH	12	12	12	8	8	8	15	15	15	20	—	20	21	21	21	23	23	23	—	—	—
NH_2	—	—	—	8	8	8	15	15	15	20	20	20	21	21	21	23	23	23	—	—	—
CH_3	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	21	21	21	8	8	8	28	28	28
F	—	—	20	8	8	8	15	15	—	—	—	20	—	—	21	—	—	—	—	—	—
Cl	15	15	15	8	8	8	4	4	4	15	15	15	21	—	21	23	23	23	28	28	28
Br	20	—	20	8	8	8	15	15	15	20	20	20	21	—	21	23	23	23	28	28	28
J	—	—	—	8	8	8	15	15	15	—	—	20	21	21	21	77	77	77	—	—	—
CN	—	—	—	8	8	8	15	15	15	20	20	20	—	—	21	—	—	—	—	—	—
NO_2	27	27	—	27	27	27	27	27	27	27	27	27	—	—	—	23	23	23	—	—	—
OCH_3	21	21	21	21	21	21	21	—	21	21	—	21	12	12	12	u.	u.	u.	—	—	28
$CO \cdot OR$	23	23	23	8	8	8	23	23	23	23	23	23	u.	u.	u.	5	22	22	—	—	—
$CO \cdot Cl$	—	—	—	28	28	28	28	28	28	28	28	28	—	—	28	—	—	—	28	28	28
$CO \cdot H$	—	77	77	77	77	77	77	77	77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

§ 13. Empirische Regelmäßigkeiten in den Spektren der Diderivate. In den Fig. 8, 9, 10 sind passend gewählte Beispiele für die Spektren von *o*-, *m*-, *p*-disubstituierten Benzolen $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ zusammengestellt. Schon beim oberflächlichen Vergleich der Figuren erkennt man die schon in § 6 verwendete Tatsache, daß die Paraspektren merklich linienärmer sind. Wieder kann man die auftretenden Linien unterteilen in *X*-empfindliche und in *X*-unabhängige; die Sicherung der Linienzusammengehörigkeit ist hier geringer, da zu wenig Polarisationsbeobachtungen (mit Stern gekennzeichnete Spektren) vorliegen. Doch bildet auch das Intensitätskriterium allein einen recht verläßlichen Führer.

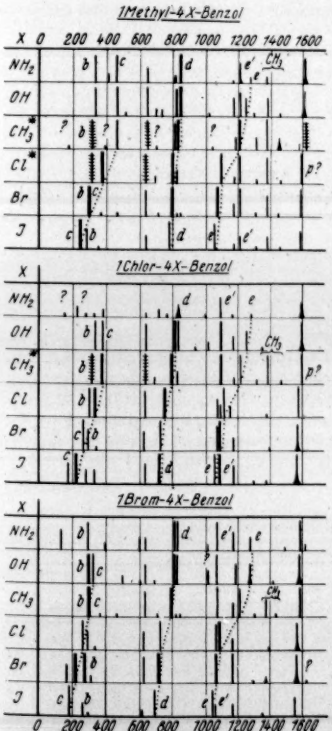


Fig. 10. Spektren von parasubstituiertem Methyl-, Chlor- und Brombenzol.

In Tabelle VII sind Zahlenwerte für die von *X* mehr oder weniger unabhängigen Frequenzen in den Spektren der *X*-*Y*-Benzole eingetragen; wenn schwache Linien zufällig durch starke, *X*-abhängige Linien verdeckt sind, ist dies durch ein Fragezeichen, wenn die erwartete Linie nicht beobachtet wurde, durch einen Strich angedeutet; die in Klammern beigefügten Zahlen bedeuten die relative, subjektiv geschätzte Linienintensität. Die Substituenten der Spalte 1 sind in der Reihenfolge ihrer Gewichtssumme (Spalte 2) angeordnet.

Allen drei Stellungen gemeinsam ist die von *X* ganz unabhängige Linie um 1160 (Spalte 6, 11, 13), die schon bei den Monobenzolen (§ 10) in den Spektren auftrat; die Mittelwerte sind:

Mono	Ortho	Meta	Para
1156 (3) ($\varrho_n = 0{,}84$)	1155 (3)	1161 (1)	1169 (2)

Die Zunahme des Zahlenwertes von Ortho nach Para dürfte reell sein, da sie nicht nur im Mittelwert, sondern fast ausnahmslos auch bei den Einzelwerten auftritt. Ihr Auftreten in allen vier Derivaten, ihre so geringe Frequenzabhängigkeit von Zahl, Art und Stellung der Substituenten macht es mehr als wahrscheinlich, daß es sich um eine $\delta(CH)$-Frequenz handelt, und

Tabelle VII.

Vom Substituenten fast oder ganz unabhängige Frequenzen von $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
X	Y	Orthostellung						Metastellung				Parastellung	
CH_3	CH_3	30	?	862 (½)	1051 (7)	1156 (2)	1287 (0)	766 (0)	997 (10)	1091 (½)	1161 (½)	644 (6)	1182 (2)
CH_3	NH_2	31	?	848 (00)	1032 (3)	1151 (½)	?	772 (½)	991 (8)	1072 (00)	1165 (½)	642 (2)	1172 (½)
CH_3	OH	32	?	847 (2)	1044 (8)	1156 (3)	1256 (4)	777 (0)	1000 (10)	1084 (4)	1160 (2)	646 (5)	1170 (2)
CH_3	F	34	?	848 (½)	1037 (7)	1149 (2)	1277 (½)	775 (½)	1003 (12)	1078 (3)	1153 (1)	642 (4)	1158 (3)
CH_3	CN	41	759 (2)	—	1045 (8)	1159 (5)	1287 (1)	791 (00)	995 (8)	—	1169 (1)	648 (4)	?
CH_3	Cl	51	745 (1)	852 (00)	1043 (8)	1156 (2)	1279 (½)	771 (2)	996 (10)	1080 (3)	1165 (1)	634 (5)	1177 (1)
NH_2	Cl	52	—	?	1020 (8)	1154 (2)	—	771 (1)	990 (10)	1072 (3)	1157 (0)	631 (½)	1160 (0)
OH	Cl	53	750 (1)	?	1030 (10)	1154 (3)	1290 (3)	769 (00)	995 (6)	1066 (3)	1157 (2)	635 (4)	1165 (2)
Cl	Cl	72	747 (½)	—	1037 (12)	1150 (3)	1271 (4)	—	995 (12)	1066 (5)	1155 (1)	629 (4)	1157 (2)
CH_3	Br	95	—	852 (0)	1043 (6)	1156 (4)	1274 (2)	770 (½)	990 (10)	1065 (5)	1162 (1)	631 (4)	1170 (2)
NH_2	Br	96	742 (½)	—	1027 (4)	1154 (2)	?	—	992 (6)	1062 (2)	1163 (00)	629 (2)	1172 (3)
Cl	Br	116	755 (1)	841 (0)	1034 (12)	1157 (3)	1252 (3)	—	994 (10)	1061 (3)	1158 (1)	620 (3)	1166 (2)
CH_3	J	142	?	864 (0)	1043 (5)	1157 (2)	1258 (1)	762 (00)	990 (5)	1057 (2)	1162 (1)	628 (2)	1177 (2)
Cl	J	153	742 (0)	—	1033 (10)	1156 (4)	1261 (4)	773 (0)	995 (12)	1055 (3)	1162 (1)	623 (3)	1172 (3)
Br	Br	160	—	—	1032 (12)	1157 (3)	1263 (3)	—	990 (9)	1055 (3)	1163 (½)	625 (4)	1170 (5)

zwar um jene, die in Benzol selbst bei 1178 beobachtet und der Schwingungsform 9a, b von Fig. 4 zugeordnet wurde. Ob es sich nach Aufhebung der Entartung um 9a oder 9b handelt, könnten genaue Polarisationsmessungen entscheiden.

Von den starken Linien in Spalte 5, 9, 12 der Tabelle VII, nämlich 1040 in Ortho, 998 in Meta, 630 in Para ist nur 998 fast vollkommen lagenkonstant; 1040 sowohl als 630 zeigen eine schwache, aber deutliche Abnahme mit zunehmendem Substituentengewicht.

Die von X abhängigen Linien, die also vermutlich zu Schwingungsformen gehören, bei denen der Substituent mehr oder weniger mitbewegt wird, sind in den Fig. 8, 9, 10 wieder mit *a, b, c, d, e* bezeichnet; bei den linienreichen Ortho- und Metaspektren sind die Zusammenhänge im tiefen Frequenzbereich unübersichtlich und weniger gesichert. Einige dieser Frequenzen weisen auffällige Zahlenbeziehungen zu den analogen Frequenzen der Monospektren auf, die an Hand der folgenden Tabellen besprochen werden sollen.

In Tabelle VIII sind die Frequenzen der „*d*"-Linie für Monosubstitution und für substituiertes Methyl-, Chlor-, Brombenzol zusammengestellt. Bei Ortho- und Metasubstitution sind die *d*-Frequenzen durchwegs kleiner, bei Parasubstitution größer als im Monoderivat. Die Abhängigkeit vom zweiten Substituenten befolgt aber eigenartige Gesetzmäßigkeiten, deren Aufklärung der theoretischen Behandlung des Schwingungsvorganges vorbehalten sein dürfte. Auch hier läßt sich, ebenso wie im Monoderivat ω_d^2 als lineare Funktion von ω_0^2 $(C \cdot X)$ darstellen; wird $Y \cdot C_6H_5$ durch X in *o-, m-, p-*Stellung substituiert, dann ändert sich die *d*-Frequenz nach: $\omega_d^2 = A + B\omega_0^2$ $(C \cdot X)$. Die Zahlenwerte für die Konstanten A und B sind für die Reihen $Y = NH_2$, F, CH_3, Cl, Br, J in Tabelle IX zusammengestellt; die unterste Zeile enthält das aus § 10 bekannte Ergebnis für $Y = H$ (Monobenzol).

Der Einfluß der Substitution von Y-Benzol durch X auf die *d*-Frequenz ist also durchaus verschieden, je nach der gegenseitigen Stellung von X und Y. In Orthostellung nimmt A zu, B stark ab; für Metastellung ist A konstant, B von oben nach unten abnehmend; für Parastellung nimmt

Tabelle VIII.

Die Frequenzen „*d*" in $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

X	$Y = H$	$Y = CH_3$			$Y = Cl$			$Y = Br$		
		Ortho	Meta	Para	Ortho	Meta	Para	Ortho	Meta	Para
NH_2	813 (5b)	743 (6)	731 (5)	839 (6)	678 (5)	694 (9)	826 (2b)	653 (3)	670 (2)	813 (5)
OH	810 (10b)	749 (12)	735 (8)	841 (9)	678 (5)	684 (3)	817 (8)	650 (5)	fehlt	810 (10)
F	806 (8)	747 (12)	728 (10)	843 (9)	680 (8)	683 (7)	fehlt	fehlt	fehlt	809 (10)
CH_3	785 (12)	733 (12)	723 (10)	827 (12)	676 (6)	683 (7)	796 (12)	656 (6)	667 (7)	792 (9)
CN	765 (5)	714 (9)	707 (4)	819 (8)	673 (4)	677 (4)	776 (4)	658 (4)	666 (5)	765 (2)
Cl	700 (8)	676 (6)	683 (7)	796 (12)	660 (8)	662 (6)	750 (8)	646 (7)	653 (4)	724 (6)
Br	672 (5)	656 (6)	667 (7)	792 (9)	646 (7)	653 (4)	724 (6)	638 (6)	645 (3)	709 (10)
J	656 (5)	644 (4)	657 (4)	782 (6)	639 (6)	645 (5)	720 (8)	fehlt	fehlt	691 (4)

A stark ab, und B zu. Dabei kommt es offenbar nicht nur auf das Gewicht des Substituenten Y an; denn NH_2, F, CH_3 sind nur wenig im Gewicht verschieden, die Änderung der charakteristischen Konstanten ist aber recht merklich; der Gang von oben nach unten ist vielmehr dirigiert vom Wert f/μ für die Bindung $C \cdot Y$.

Eine weitere eigentümliche Regelmäßigkeit besteht in folgendem: wenn a, c, e die Frequenzwerte der durch diese Buchstaben gekennzeichneten Linien im Monobenzol $X \cdot C_6H_5$ und a', c', e' die Frequenzwerte derselben Linien im Monobenzol $C_6H_5 \cdot Y$ sind, dann sind in Meta- für $Y = Br$ sind sie für alle X gleich. Im Paraderivat jedoch sind zwei e-Linien vorhanden; die eine mit e' bezeichnete bleibt zugleich mit Y konstant für die Spektren $Y \cdot C_6H_4 \cdot X$ und hat denselben Wert (Mittelwert der untersten Zeile) wie in $Y \cdot C_6H_4$. Also z. B. $e' = 1207$ bzw. 1088 bzw. 1064 in substituiertem Toluol ($Y = CH_3$), Chlor- und Brombenzol ($Y = Cl$, Br), während die entsprechenden Monobenzole die Linien $e = 1209$, 1079, 1068 (2. Spalte) besitzen. Die andere der beiden e-Linien hat dieselben Werte wie die von Spalte 2, gleichgültig ob der konstante Substituent $Y = CH_3$ oder Cl oder Br ist.

Tabelle IX.

Die Konstanten der Beziehung $\omega_4^2 = A + B\omega_0^2$ in substituierten X-Benzolen.

Y	Ortho		Meta		Para	
	$A \cdot 10^{-6}$	B	$A \cdot 10^{-6}$	B	$A \cdot 10^{-6}$	B
NH_2 ..	0,337	0,209	0,393	0,135	0,627	0,079
F	0,349	0,191	0,393	0,127	0,619	0,081
CH_3...	0,361	0,158	0,393	0,115	0,574	0,109
Cl.....	0,393	0,057	0,393	0,064	0,463	0,157
Br	0,400	0,020	0,393	0,051	0,410	0,202
J	0,400	0,012	0,393	0,035	0,380	0,222
H	$A = 0{,}350 \cdot 10^{-6}$; $B = 0{,}239$					

Tabelle X.

Die Linien e und e' in $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

X	$Y = H$	$Y = CH_3$			$Y = Cl$			$Y = Br$		
		Ortho	Meta	Para	Ortho	Meta	Para	Ortho	Meta	Para
NH_2	1270 (4)	1265 (2)	1291 (3)	1268 (1) 1212 (2b)	1259 (2)	1283 (3d)	1275 ($^1/_2$) 1090 (3)	1258 (2)	1258 (2)	1273 (2) 1068 (6)
OH	1253 (4b)	1247 (4d)	1277 (5b)	1251 (3) 1213 (4)	1246 (6)	1253 (2b)	1251 (3) 1092 (8)	1247 (3)	fehlt	1276 (3b) 1064 (8)
F	1218 (5)	1233 (8)	1260 (4d)	1213 (6b)	1234 (6)	1217 (4)	fehlt	fehlt	fehlt	1226 (5) 1064 (6)
CH_3	1209 (8)	1223 (7)	1248 (5)	1204 (8)	1204 (5)	1216 (4)	1208 (7) 1090 (12)	1204 (5)	1206 (4)	1209 (5) 1069 (7)
CN	1178 (8)	1208 (10)	1245 (4)	1172 (4) 1194 (4)	1197 (5)	1192 (5)	1175 (5) 1086 (4)	1194 (5)	1186 (10)	1179 (3b) 1064 (2)
Cl	1079 (6)	1204 (5)	1216 (4)	1090 (12) 1208 (4)	1129 (8)	1120 (7)	1088 (2)	1115 (6b)	1104 (4b)	1083 (6) 1064 (4)
Br	1068 (4)	1204 (5)	1206 (4)	1068 (7) 1209 (5)	1115 (6b)	1104 (4b)	1064 (4) 1083 (6)	1103 (6)	1103 (2d)	1064 (12)
J	1055 (2)	1203 (4)	1203 (1)	1054 (4) 1204 (2)	1107 (5b)	1100 (3d)	1052 (5) 1086 (7)	fehlt	fehlt	1045 (4) 1059 (2)
				$e' = 1207$ (5)			$e' = 1088$ (5)			$e' = 1064$ (6)

$X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ Linien mit den Werten a und a' sowie c und c' und in Para-$X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ Linien mit den Werten e und e' vorhanden. Dies zeigen speziell für die Linien c und e die in Tabelle X und XI zusammengestellten Frequenzwerte. Aus Tabelle X ergibt sich, daß die Ortho- und Metaderivate nur jeweils eine e-Linie aufweisen, deren Frequenzhöhen zwar so wie im Monobenzol (2. Spalte) von oben nach unten abnehmen, die Art der Abnahme aber vom schon vorhandenen Substituenten Y abhängt; für $Y = CH_3$ und Cl sind die e-Werte in Ortho und Meta nur für schwere Substituenten X gleich,

Tabelle XI.

Die Frequenzen c und c' in $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$.

X	$Y = H$	$Y = CH_3$			$Y = Cl$			$Y = Br$		
		Ortho	Meta	Para	Ortho	Meta	Para	Ortho	Meta	Para
NH_2 ..	530 (3)	584 (3)	538 (2)	514 (2) 456 (4)	555 (4)	530 (3)	408 (5) 380 (1)	547 (3)	535 (1)	300 (3) ?
OH ...	530 (6)	584 (6)	541 (5)	521 (5) 464 (6)	561 (6)	527 (1)	409 (3) 381 (6)	550 (5)	fehlt	319 (5)
F	518 (5)	576 (7)	512 (4)	527 (6) 455 (7)	552 (5)	519 (3)	409 (6) 376 (12)	fehlt	fehlt	322 (7)
CH_3...	521 (7)	582 (7)	515 (3)	535 (6) 460 (8)	552 (7)	522 (6)	417 (7) fehlt	544 (7)	518 (6)	306 (9) 291 (10)
CN ...	460 (6)	587 (3)	459 (3)	522 (4) 410 (4)	505 (4)	459 ($^1/_2$)	404 (2) 349 (2)	489 (4)	456 (3)	305 (8) 262 (1b)
Cl	417 (8)	552 (7)	417 (7)	522 (6) 376 (12)	478 (6d)	397 (8)	428 (4) 330 (8)	451 (5d)	420 (3)	303 (7) 260 (6)
Br	315 (8)	544 (7)	306 (9)	518 (6) 291 (10)	451 (5d)	303 (7)	420 (3) 260 (6)	374 (15)	287 (8)	308 (3) 214 (12)
J	268 (10)	538 (6)	259 (10)	522 (3) 244 (8)	434 (6b)	254 (12)	420 (4) 221 (10)	fehlt	fehlt	182 (6)
				$c' = 520$ (4)			$c' = 421$ (4)			$c' = 301$ (6)

Ähnliches tritt mit der c-Linie in den Metaderivaten ein, bei denen (vgl. Tabelle XI) ebenfalls eine für den Substituenten Y charakteristische und zugleich mit ihm konstante Frequenz c' sowie eine mit X variable, aber von Y unabhängige Frequenz c zu finden ist; c und c' entsprechen dabei den in $X \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot Y$ vorkommenden c-Werten.

Dies ist ein interessanter Zusammenhang zwischen den Frequenzen der a-, c-, e-Linien im Mono- und im Diderivat, der zu gesetzmäßig auftritt, als daß er zufällig sein könnte; gäbe es in den Diderivaten $C_6H_4 \cdot X_2$ für die zu a, c, e gehörigen Schwingungsformen Entartung und daher eine Aufspaltung der Linien bei ungleicher Substitution $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$, dann wäre nichts Verwunderliches an der Erscheinung. So aber muß es sich um tiefer verborgene dynamische Ursachen handeln, deren Aufdeckung wieder Sache der theoretischen Behandlung der einschlägigen Schwingungsprobleme sein wird.

§ 14. Modellspektrum und Ramanspektrum. Die zu den Diderivaten gehörigen Schwingungsformen des Trenklerschen Modelles sind in Fig. 6, § 11, eingetragen; die Beobachtungsmängel wurden dort schon kurz erwähnt. Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Eigenfrequenzen des Modells von den Massen der Substituenten wurden die Frequenzwerte bestimmt für die Kombinationen: m_1, m_1; m_2, m_2; m_3, m_3; m_1, m_2; m_1, m_3; also sowohl für gleichartige als ungleichartige Substituenten. Die Auswahlregeln sind für beide Fälle bei Disubstitution verschieden. – Der Vergleich der Modellfrequenzen mit den Ramanfrequenzen von ungefähr ebenso disubstituierten Benzolen ist an Hand der Fig. 11, 12, 13 möglich. Die zu Beginn jeder Zeile des Modellspektrums eingetragenen geklammerten Zahlen

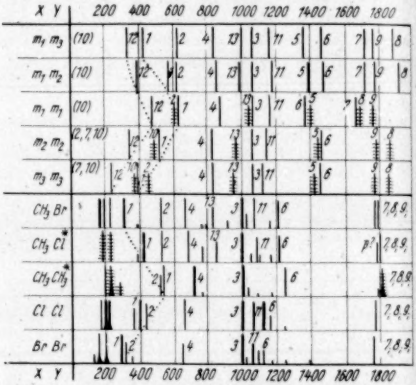


Fig. 12. Modell- und Ramanspektrum für Metaderivate[1]).

geben an, welche der Modellfrequenzen nicht beobachtet werden konnten. Die den Frequenzen beigesetzten Zahlen verweisen auf die entsprechenden Schwingungsformen der Fig. 6.

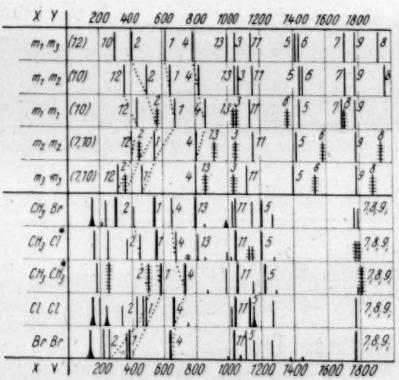


Fig. 11. Modell- und Ramanspektrum für Orthoderivate[1]).

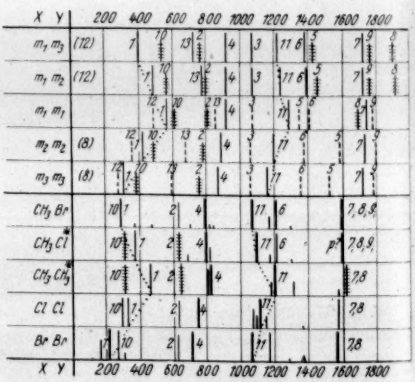


Fig. 13. Modell- und Ramanspektrum für Paraderivate.

1) Anmerkung bei der Korrektur: In den Fig. 11, 12 und 14 ist ein Zeichenfehler unterlaufen: Die Ramanfrequenzen um 1800 müssen um 200 cm^{-1} nach tieferen Werten verschoben werden.

Die Zuordnung der Ramanfrequenzen in den unteren Hälften dieser Figuren (die CH_3-Linien 1375 und 1420 wurden weggelassen) erfolgte nach

den in § 11 erwähnten Grundsätzen; wegen des größeren Linienreichtums der Spektren, wegen der vergrößerten Mangelhaftigkeit des Modellversuches und wegen des Fehlens systematischer Polarisationsmessungen ist das Ergebnis insbesondere für die Ortho- und Metaderivate weniger sicher als bei den Mono- und Paraderivaten.

Aber trotz diesen Schwierigkeiten entsprechen die Modellspektren dem spektralen Typus des Moleküls noch so gut, daß die gewählte Zuordnung im wesentlichen das Richtige treffen dürfte. Insbesondere scheint es, daß es die Schwingungsformen von ω_1 und ω_2 bzw. von ω_{11} und ω_8 sind, die den c- und c'-Linien des Meta- bzw. den e- und e'-Linien des Paraderivats zuzuordnen sind; die Formen 1 und 2 beim Metaderivat sowie 11 und 6 beim Paraderivat unterscheiden sich jeweils dadurch voneinander, daß die beiden Molekülhälften einschließlich der CX-Bindung einmal symmetrisch und das andere Mal antisymmetrisch schwingen; vermutlich wird die symmetrische Form für die jeweils tiefere, die antisymmetrische für die jeweils höhere der Frequenzen c, c' bzw. e, e' aufkommen.

Viele Einzelheiten, vieles, was durch diese Ergebnisse der Klärung zugeführt wird, vieles andere, was noch Bedenken erregt und verbesserungsbedürftig ist, ließe sich an Hand der Schwingungsformen von Fig. 6 und der Spektren von Fig. 7, 11, 12, 13 ausführen. Die erschöpfende Diskussion kann aber nicht Gegenstand dieses, der Gewinnung eines Überblickes über die Zusammenhänge gewidmeten Berichtes sein; sie ist wohl auch besser zu verschieben, bis die experimentellen Grundlagen erweitert und stärker gesichert sind.

VI. Trisubstituiertes Benzol.

§ 15. Literaturnachweis. In Tabelle XII ist die Literatur von so ziemlich allen bisher spektroskopisch bearbeiteten Triderivaten zusammengestellt; es handelt sich um etwa 60 Substanzen. Polarisationsmessungen an symmetrischem Trimethylbenzol (Mesitylen) von Venkateswaran (70).

§ 16. Modellspektrum und Ramanspektrum. Bei dreifacher Substitution und geringer Symmetrie, d. i. bei Besetzung in Stellung 1, 2, 3 und 1, 2, 4, werden die Ramanspektren schon recht unübersichtlich. Auch die Modellversuche sind, wie erwähnt, um so weniger befriedigend, je höher die Zahl der Substituenten wird. Dazu kommt, daß aus äußeren Gründen (schwere Zugänglichkeit der Substanzen, hohe Schmelzpunkte, Lichtempfindlichkeit usw.) das experimentelle Material recht lückenhaft ist und Polarisationsmessungen mit einer Ausnahme (Mesitylen) ganz fehlen. Unter diesen Umständen soll auf die allgemeine Diskussion der gemessenen Ramanspektren von Triderivaten [vgl. (3, 10, 12, 26)] verzichtet und nur auf den einfachsten Fall, den der 1, 3, 5-Triderivate kurz eingegangen werden.

Tabelle XII.

Literaturnachweis zur Beobachtung an Triderivaten.

$X =$	NH_2	OH	CH_3	CN	Cl	Br	J
$1\,CH_3-2\,CH_3-3\,X$	3	3	12	—	—	—	3
$1\,CH_3-2\,CH_3-4\,X$	3	3	12	10	10	10	10
$1\,CH_3-3\,CH_3-2\,X$	3	3	12	10	10	10	10
$1\,CH_3-3\,CH_3-4\,X$	3	3	12	10	10	10	10
$1\,CH_3-3\,CH_3-5\,X$	3	3	12	10	10	10	10
$1\,CH_3-4\,CH_3-2\,X$	3	3	12	10	10	10	10
$1\,CH_3-4\,Cl\quad -2\,X$	26	26	10	—	26	26	26
$1\,Cl\quad -4\,Cl\quad -2\,X$	26	26	26	—	4	26	26
$1\,Cl\quad -3\,Cl\quad -4\,X$	26	26	26	26	4	26	26

$X =$	CH_3	Cl	OH	OCH_3	$CO\cdot OCH_3$
$1\,X-2\,X-3\,X$	12	4	12	12	22
$1\,X-2\,X-4\,X$	12	4	—	—	—
$1\,X-3\,X-5\,X$	12	4	12	12	22

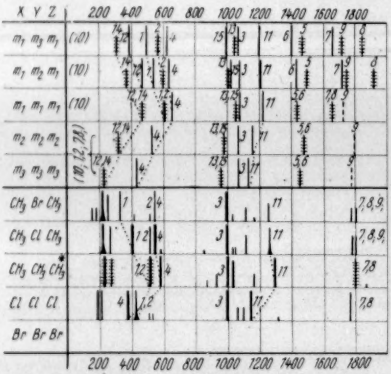


Fig. 14. Modell- und Ramanspektrum von 1, 3, 5-Triderivaten.

Dieser Fall ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Symmetrie von 1, 3, 5-$C_6H_3\cdot X_3$ nächst dem Hexaderivat die höchste ist. Nach Tabelle II tritt für D_{3h} sowohl Entartung als Linienverbot ein; beides wird aufgehoben, die entarteten Frequenzen spalten auf, die verbotenen Linien werden ramanaktiv, wenn die 3 Substituenten ungleich sind. Wird nur einer von

ihnen variiert, während die beiden anderen gleich bleiben, dann verringert sich die Symmetrie von D_{3h} auf C_{2v} (y).

Am Modell wurden in der Tat bei gleichen Substituenten die Schwingungsformen für $\omega_{1,2}$, $\omega_{12,14}$, $\omega_{13,15}$ entartet beobachtet, $\omega_{5,6}$ und $\omega_{7,8}$ allerdings nicht; bei letzteren ergaben sich je nach der Anregung die bekannten Grundformen mit nahe gleichen Frequenzwerten. Für ungleiche Substituenten trat für alle Frequenzen die zu erwartende Aufspaltung ein, wie aus der oberen Hälfte von Fig. 14 zu ersehen ist.

In bezug auf die Zuordnung der Ramanfrequenzen ist hier eine wichtige Feststellung zu machen: Wenn man bei den Mono- und Paradiderivaten der Fig. 7 und 12 vielleicht noch im Zweifel sein konnte, ob die so besonders lagenkonstante und stark polarisierte Linie bei $\Delta\nu = 1000$ cm^{-1} nicht eher einer totalsymmetrischen $\delta(CH)$-Schwingung, als der Deformationsschwingung ω_3 des Ringes zuzuordnen sei, fällt dieser Zweifel hier fort. Denn im 1,3,5-$C_6H_3 \cdot X_3$ gibt es laut Angabe von Tabelle II überhaupt keine totalsymmetrische $\delta(CH)$-Frequenz, die dafür in Betracht käme. Im symmetrischen Trimethyl- und Trichlorbenzol muß die polarisierte Linie 1000 einer Kettenschwingung zugehören; und zwar ihrer Höhe wegen nur entweder zu 3 oder zu 11. Dadurch dürfte die Zuordnung $\Delta\nu = 1000$ auch im Mono- und Metaderivat [Kohlrausch (24, 25)] zur trigonal symmetrischen Schwingungsform ω_3, die auch (vgl. Tabelle III) in quantitativer Hinsicht befriedigt, hinreichend experimentell gestützt sein.

VII. Konstitutive Wirkungen des Benzolringes.

§ 17. In Abschnitt II wurde gezeigt, daß zur Erklärung der Schwingungsspektren von Benzol und seinen Derivaten hexagonale Symmetrie des Ringes angenommen und die trigonale Symmetrie der Kekuléschen Formel mit abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen abgelehnt werden muß. Der Ring enthält somit „ausgeglichene", oder, wenn man will, eineinhalbfache $C \cdot C$-Bindungen, ganz entsprechend dem Umstande, daß nach § 8 die Federkraft gleich $7{,}6 \cdot 10^5$ Dyn/cm zu setzen ist, welcher Wert (vgl. 1, S. 154) dem Mittel aus der Stärke der $C \cdot C$-Bindung in Äthan (4,3) und Äthylen (9,4) nahekommt.

Mit Rücksicht auf diese Sachlage scheint es dem Referenten von Wichtigkeit, neuerlich zu betonen, daß dieser ausgeglichene Benzolring sich in bezug auf die mit Hilfe des Schwingungsspektrums feststellbaren konstitutiven Wirkungen nach außen so verhält, wie wenn er Doppelbindungen enthielte. An einigen Beispielen soll gezeigt werden, wie innere Schwingungen eines komplexen Substituenten durch ihre Bindung an den Benzolring verändert werden. In Tabelle XIII sind die Frequenzen der inneren Schwingungen einiger Gruppen X angegeben, das eine Mal, wenn es sich um ein Benzylderivat handelt, bei dem eine CH_2-Brücke zwischen Ring und Substituent eingeschaltet ist, das andere Mal im Benzolderivat, wenn X direkt am Ring sitzt. Man sieht, daß mit Ausnahme der $C \vdots C$-Bindung alle Bindungen gelockert und ihre Eigenfrequenzen erniedrigt werden, wenn die CH_2-Brücke entfernt wird.

Tabelle XIII.

Beeinflussung von Eigenschwingungen des Substituenten durch den Ring.

X	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$	$C_6H_5 \cdot X$	Δ
$C \vdots CH$	2120 (st.)	2121 (s. st.)	+ 1
$HC : CH_2$	1645 (st.)	1636 (s. st.)	− 9
$C \vdots N$	2250 (4)	2224 (10)	−26
NO_2	1367 (5)	1342 (20)	−25
	1547 (3)	1525 (5)	−22
$HC : O$	1718 (4)	1696 (15)	−22

Dies ist ganz analog der Wirkung einer offenen Doppelbindung auf die innere Festigkeit eines komplexen Substituenten; die $C \vdots N$-Frequenz hat in Allylzyanid $H_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CN$ den Wert 2251, in Acrylsäure-Nitril $H_2C : CH \cdot CN$ nur mehr den Wert 2238. Die Analogie zwischen Ring und offener Doppelbindung geht aber noch wesentlich tiefer. In Tabelle XIV sind die Werte der $C : O$-Frequenz zusammengestellt für drei miteinander zu vergleichende Molekülreihen der Form $Y \cdot CO \cdot X$; in der ersten Reihe, die als Bezugsreihe verwendet wird, ist $Y = R$ (Alkyl, hier $R = CH_3$); in der zweiten ist $Y = H_2C \cdot CH : CH$, also ein Substituent mit ungesättigter offener $C : C$-Doppelbindung; in der dritten Reihe ist $R = C_6H_5$, der Phenylrest mit ausgeglichenen $C \cdot C$-Ringbindungen. In jeder Reihe wird X variiert und ω ($C : O$) nach Frequenzhöhe und relativer Intensität bestimmt; Δ ist die Frequenzdifferenz, die sich beim Übergang von der ersten zur zweiten bzw. zur dritten Reihe einstellt. Es ergibt sich: Erstens verhält sich der Ring in bezug auf die Frequenzerniedrigungen der CO-Linie nahezu identisch wie eine offene Doppelbindung. Zweitens verhält er sich vollkommen analog hinsichtlich der Wirkung auf die Intensität der CO-Linie, die bei Konjugation mit einer zweiten Doppelbindung im allgemeinen wesentlich erhöht wird.

Aus diesen und vielen anderen Erfahrungen [vgl. z. B. (22, 23, 27, 29)] ergibt sich das oben Gesagte: In bezug auf die Wirkung nach außen

Tabelle XIV.

Analogie zwischen Ring und $C:C$-Bindung.

X	$R\cdot CO\cdot X$	$H_3C\cdot HC:CH\cdot CO\cdot X$		$C_6H_5\cdot CO\cdot X$	
	ω	ω	Δ	ω	Δ
OH	1656 (3)	1652 (?)	— 4	1647 (3)	— 9
NH_2	1662 (4)	1658 (12)	— 4	1652 (3)	— 10
OR	1734 (3)	1717 (4)	— 20	1716 (9)	— 18
H	1718 (3)	1685 (17)	— 33	1696 (15)	— 22
R	1710 (4)	1668 (14)	— 42	1678 (12)	— 32
Cl	1792 (4)	1752 (7)	— 40	1747 (10)	— 45
Br	1813 (2)	fehlt		1769 (10)	— 44

verhält sich der Ring, wie wenn er Doppelbindungen enthielte. Sowie man aber versucht, die scheinbaren Doppelbindungen im Ring gewissermaßen zu lokalisieren, werden die Aussagen des Versuches verschwommen. Man kann etwa untersuchen, wie sich eine konstitutiv beeinflußbare Bindung (Frequenz) eines Benzolsubstituenten Y ändert, wenn Natur und Stellung des zweiten Substituenten X variiert wird; man kann dann diese Änderung mit jener vergleichen, die die empfindliche Bindung erleidet, wenn sie, nicht im Ring, das eine Mal durch eine $C\cdot C$-, das andere Mal durch eine $C:C$-Brücke vom X getrennt ist, und kann hoffen, daraus einen Rückschluß ziehen zu können, ob in Orthostellung sich eine Doppel- oder eine Einfachbindung zwischen X und Y befindet. Die Versuchsdaten für solche Vergleiche sind in Tabelle XV enthalten, wobei wieder die Beeinflussung der $C:O$-Frequenz in der Karboxalkylgruppe $CO\cdot OR$ ($R = C_2H_5$) als Kriterium verwendet wird.

Tabelle XV.

Weiterleitung eines konstitutiven Einflusses durch den Ring.

1	2		3		4		5		6		7	
	$X\cdot CO\cdot OR$		$X\cdot CH_2\cdot CO\cdot OR$		$X\cdot CH:CH\cdot CO\cdot OR$		$o-X\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OR$		$m-X\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OR$		$p-X\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OR$	
X	ω	Δ	ω	Δ	ω	Δ	ω	Δ	ω	Δ	ω	Δ
NH_2	1692	— 23	1731	— 5	1663	— 51	1681	— 34	1701	— 14	1690	— 25
H	1715	—	1736	—	1714	—	1715	—	1715	—	1715	—
CH_3	1736	+ 21	1731	— 5	1715	+ 1	1718	+ 3	1718	+ 3	1712	— 3
$O\cdot CH_3$	1742	+ 27	fehlt		1709	— 5	1722	+ 7	1715	0	1707	— 8
$CO\cdot OR$	1761	+ 46	1742	+ 9	1724	+ 10	1722	+ 7	1718	+ 3	1718	+ 3
Cl	1772	+ 57	1747	+ 15	1715	+ 1	1719	+ 4	1712	— 3	1715	0
Br	fehlt		1738	+ 7	fehlt		1722	+ 7	1718	+ 3	1714	— 1
NO_2	fehlt		fehlt		fehlt		1726	+ 11	1719	+ 4	1719	+ 4

Bei den Molekülen der zweiten Spalte sitzt X unmittelbar an der CO-Gruppe; die Variation von X hat einen starken Einfluß auf die CO-Frequenz ω, welcher Einfluß nachgewiesenermaßen (14) fast rein konstitutiv ist, d. h. als Änderung der Festigkeit der CO-Bindung aufzufassen ist. Die Frequenzverschiebungen Δ sind in allen Spalten gegen die willkürlich als Bezugswert gewählte Frequenz für $X = H$ gebildet. Wird zwischen X und CO eine CH_2-Gruppe (2. Spalte) oder eine ungesättigte $HC:CH$-Gruppe (3. Spalte) eingeschoben, dann geht die konstitutive Wirkung im allgemeinen zurück, aber verschieden für beide Fälle, soweit für diese Aussage die Versuchsgenauigkeit reicht. Vergleicht man die so entstehenden Δ-Werte beider Spalten mit jenen der 5. Spalte, die für X und $CO\cdot OR$ in Orthostellung am Ring gefunden werden, so ist die Ähnlichkeit zwischen Spalte 4 und 5 unzweifelhaft größer als zwischen 3 und 5. Wollte man aber daraus den Schluß ziehen, daß sich zwischen X und $CO\cdot OR$ in Orthostellung eine Doppelbindung des Kekuléschen Sechserringes befinde, so würde man zu einem Widerspruch mit den Ergebnissen von Spalte 6 und 7 kommen. Denn wäre dieser Schluß richtig, so müßte man erwarten, daß die konstitutiven Einflüsse bei Orthostellung ungleich stärker zum Ausdruck kommen, als für m- und p-Stellung von Beeinflussendem zu Beeinflußtem. Das ist aber, wie Tabelle XV zeigt, durchaus nicht der Fall; sicher nicht in dem Ausmaße, daß man von dem Zutreffen einer notwendigen Folgerung sprechen könnte. Eine Lokalisierung der vermeintlichen Doppelbindung gelingt nicht.

VIII. Schlußbemerkung.

§ 18. Die Diskussion der Schwingungsspektren der Benzolderivate ist mit dem in diesem Bericht Gesagten auch nicht annähernd beendet; eine solche erschöpfende Behandlung des umfangreichen Gegenstandes durfte und konnte nicht angestrebt werden. Das angestrebte Ziel war vielmehr die Schaffung einer Diskussionsbasis für dieses bisher noch nie zusammenfassend bearbeitete Forschungsgebiet der Ramanspektroskopie. Von dieser Grundlage aus-

gehend wird man die Besonderheiten nicht nur jeder spektralen Type, sondern auch jedes einzelnen Spektrums sorgfältig zu analysieren haben. Man wird dazu einerseits die Ultrarotspektren genauer und systematischer, als dies bisher geschehen, aufnehmen, man wird die Methodik der Polarisationsmessungen verbessern und den Umfang des Beobachtungsmaterials wesentlich vergrößern müssen und man wird auch vielleicht den Modellversuchen noch Feinheiten und größere Sicherheit der Aussage abgewinnen können. Vor allem aber — und hiervon verspricht sich der Referent den größten Fortschritt — muß die theoretische Behandlung der verschiedenen Schwingungsprobleme energisch und zielbewußt in Angriff genommen werden. Dabei kommt es im derzeitigen Stadium der Forschung gar nicht so sehr darauf an, daß eine exakt quantitative Beschreibung angestrebt wird; diese wird, wenn überhaupt, doch nur schrittweise zu erreichen sein. Das so einfache und theoretisch durchsichtige Valenzkraftmodell wird zur sicheren Erkennung der Zusammenhänge — und darauf kommt es zunächst an — vollauf genügen. So haben ja auch die Rechnungen von Wilson und Manneback ganz vorzügliche Dienste geleistet.

§ 19. Zusammenfassung. Nach einleitenden Bemerkungen über die experimentellen Grundlagen (Ramanspektren, Modellversuche, Polarisationsmessungen) des Berichtes werden im Abschnitt I die Symmetrieeigenschaften, Schwingungsformen, Modell- und Ramanspektren des ungesättigten ebenen Sechserringes (Zyklohexatrien, Zyklohexadien, Zyklohexen) besprochen. In Abschnitt II wird ein Überblick über die Symmetrieeigenschaften und Ramanspektren von ein- bis sechsfach substituierten Benzolen gegeben und alles zusammengestellt, was zwischen hexagonaler und trigonaler Ringsymmetrie zu entscheiden gestattet; die Entscheidung fällt eindeutig für hexagonale Ringsymmetrie aus, entsprechend einer „ausgeglichenen Benzolformel". In Abschnitt III wird auf Grund dieser Entscheidung versucht, mit Hilfe der Wilsonschen Theorie das gesamte Schwingungsspektrum von C_6H_6 und C_6D_6 quantitativ zu beschreiben; das Ergebnis ist befriedigend. Im IV., V. und VI. Abschnitt werden der Reihe nach für Mono-, Di- und Triderivate die empirisch gewonnenen spektralen Zusammenhänge besprochen; an Hand der Ergebnisse von Modellversuchen werden die typischen Derivatlinien bestimmten Schwingungsformen zugeordnet. Im VII. Abschnitt werden Belege dafür gebracht, daß in bezug auf die konstitutive Wirkung nach außen die ausgeglichenen Ringbindungen analoge Eigenschaften besitzen wie die offene ungesättigte C:C-Doppelbindung. Eine abschließende Bemerkung und eine Zusammenfassung im VIII. Abschnitt, sowie ein rund 100 Zitate umfassendes Verzeichnis der seit 1931 erschienenen einschlägigen Literatur beenden den Bericht.

IX. Literaturverzeichnis.

1) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Springer, 1931.
2) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **140**, 647, 1931.
3) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **141**, 113, 1932.
4) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **141**, 747, 1932.
5) K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz u. R. Seka, Ber. d. D. Chem. Ges. **66**, 1, 1933.
6) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Ber. d. D. Chem. Ges. **66**, 1355, 1933.
7) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl u. A. Pongratz, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **21**, 242, 1933.
8) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **142**, 637, 1933.
9) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Ber. d. D. Chem. Ges. **67**, 676, 1934.
10) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **143**, 275, 1934.
11) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **143**, 288, 1934.
12) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **143**, 358, 1934.
13) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Ber. d. D. Chem. Ges. **67**, 1465, 1934.
14) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Zeitschrift f. phys. Chem. (B) **27**, 176, 1934.
15) K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Wien. Ber. **143**, 551, 1934.
16) K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, Ber. d. D. Chem. Ges. **68**, 528, 1935.
17) H. Gockel, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **29**, 79, 1935.
18) K. W. F. Kohlrausch, Ber. d. D. Chem. Ges. **68**, 893, 1935.
19) F. Trenkler, Physik. Zeitschr. **36**, 162 u. 423, 1935.
20) K. W. F. Kohlrausch u. Gr. Prinz Ypsilanti, Wien. Ber. **144**, 417, 1935.
21) A. W. Reitz u. Gr. Prinz Ypsilanti, Wien. Ber. **144**, 431, 1935.
22) A. Pongratz u. R. Seka, Wien. Ber. **144**, 439, 1935.
23) K. W. F. Kohlrausch u. W. Stockmair, Wien. Ber. **144**, 448, 1935.
24) K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **23**, 624, 1935.
25) K. W. F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **30**, 305, 1935.
26) K. W. F. Kohlrausch, W. Stockmair u. Gr. Prinz Ypsilanti, Wien. Ber. **144**, 654, 1935.
27) A. W. Reitz u. W. Stockmair, Wien. Ber. **144**, 666, 1935.
28) K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz u. W. Stockmair, Wien. Ber. **144**, 678, 1935.
29) K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **22**, 161, 181 u. 196, 1934.
30) J. Weiler, Zeitschr. f. Phys. **69**, 586, 1931; **72**, 206, 1931.

31) C. S. Morris, Phys. Rev. **38**, 141, 1931.
32) R. W. Wood u. G. Collins, Phys. Rev. **42**, 386, 1932.
33) M. Godechot, E. Canals u. G. Cauquil, C. R. **196**, 780, 1933; **197**, 1407, 1933.
34) G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Nature **135**, 873, 1935.
35) J. W. Murray, Journ. Chem. Phys. **3**, 59, 1935.
36) J. W. Murray u. D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys. **1**, 406, 1933; **2**, 119 u. 890, 1934.
37) R. Signer u. J. Weiler, Helv. Chim. Acta **15**, 649, 1932.
38) K. Matsuno u. K. Han, Bull. Chem. Soc. Japan **8**, 333, 1933; **9**, 88, 1934.
39) R. W. Wood, Phys. Rev. **38**, 2168, 1931.
40) P. Grassmann u. J. Weiler, Zeitschr. f. Phys. **86**, 321, 1933.
41) P. Donzelot u. M. Chaix, C. R. **201**, 501, 1935.
42) Th. Cujumzelis, Practica **7**, 242, 1932.
43) N. G. Pai, Nature **132**, 968, 1933.
44) F. W. Crawford u. J. R. Nielsen, Journ. Chem. Phys. **2**, 567, 1934.
45) B. Gredy, Thèses, Paris 1935.
46) V. N. Thatte u. M. S. Joglekar, Phil. Mag. **19**, 1116, 1935.
47) P. Krishnamurti, Indian Journ. of Phys. **6**, 543, 1932.
48) A. Klit u. A. Langseth, Nature **135**, 956, 1935.
49) W. R. Angus usw., Nature **135**, 1033, 1935.
50) R. W. Wood, Journ. Chem. Phys. **3**, 444, 1935.
51) H. Eppstein u. W. Steiner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 131, 1934.
52) C. F. Kettering, L. W. Shutts u. D. H. Andrews, Phys. Rev. **35**, 1422, 1930; **36**, 531, 1930.
53) D. H. Andrews u. J. W. Murray, Journ. Chem. Phys. **2**, 634, 1934.
54) D. E. Teets u. D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys. **3**, 175, 1935.
55) J. W. Murray, V. Deitz u. D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys. **3**, 180, 1935.
56) L. E. Howlett, Can. Journ. of Res. **5**, 572, 1931.
57) P. L. Mesnage, Journ. de phys. (7) **2**, 403, 1931.
58) W. Gerlach, Münch. Ber. **39**, Nr. 1, 1932.
59) L. u. E. Bloch, C. R. **196**, 1787, 1933.
60) S. Bhagavantam, Proc. Indian Acad. **2**, 86, 1935.
61) O. Specchia u. G. Scandurra, Cim. (N. S.) **12**, 215, 1935.
62) G. Placzek, a) Zeitschr. f. Phys. **70**, 84, 1931; b) Leipziger Vorträge, S. 71, 1931; c) Handb. d. Radiologie IV/2, 1934.
63) J. Cabannes, Ann. de phys. **18**, 286, 1932.
64) E. B. Wilson, Phys. Rev. **45**, 706, 1934; **46**, 146, 1934.
65) M. Bossche u. C. Manneback, Ann. de Bruxelles **54**, 230, 1934.
66) C. Manneback, Ann. de Bruxelles **55**, 5 u. 129, 1935.
67) R. Bär, Naturwiss. **19**, 463, 1931; Helv. Phys. Acta IV, 131, 1931.
68) W. Hanle, Naturwiss. **19**, 375, 1931; Physik. Zeitschr. **32**, 556, 1931; Ann. der Phys. **11**, 885, 1931; **15**, 345, 1932.
69) F. Heidenreich, Zeitschr. f. Phys. **97**, 277, 1935.
70) S. Bhagavantam u. S. Venkateswaran, Nature **129**, 580, 1932; Phil. Mag. **15**, 263, 1933.
71) L. Simons, Soc. Scient. Fennica VI, Nr. 13, 1932.
72) S. Pienkowski, Acta phys. Polon. **1**, 309, 1932.
73) J. Cabannes u. A. Rousset, Ann. de phys. **19**, 229, 1933.
74) W. Czapska-Narkiewicz, Zeitschr. f. Phys. **96**, 177, 1935.
75) A. V. Rao, Zeitschr. f. Phys. **97**, 154, 1935.
76) M. E. High, Phys. Rev. **38**, 1837, 1931.
77) G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei, Acad. de Bologna IX/1, 1933/34.
78) R. Manzoni-Ansidei, Linc. Rend. **21**, 581, 1935.
79) J. W. Swaine u. J. W. Murray, Journ. Chem. Phys. **1**, 512, 1933.
80) J. Weiler, Zeitschr. f. Phys. **89**, 58, 1934.
81) G. B. Bonino, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25**, 327 u. 348, 1934; IX. Congresso internat. de Quimico; Memoria R. Acc. di Bologna; Gazz. chim. Italiana **65**, 5, 1935.
82) W. Coblentz, Publ. Carn. Inst. Washington **35**, 1, 1905.
83) F. K. Bell, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2811, 1925.
84) J. F. Daugherty, Phys. Rev. **34**, 1549, 1929.
85) R. B. Barnes, Phys. Rev. **35**, 1524, 1930.
86) P. Lambert u. J. Lecomte, Ann. de phys. **18**, 329, 1932.
87) G. Buss, Zeitschr. f. Phys. **82**, 445, 1933.
88) R. B. Barnes u. R. R. Brattain, Journ. Chem. Phys. **3**, 446, 1935.

Graz-Leoben, 30. November 1935. Physikalisches Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule.

(Eingegangen 3. Dezember 1935.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

McKie Douglas and H. Niels, V. de Heathcote, The discovery of specific and latent heats. 4°. 155 S. Mit 6 Abb. auf 6 Tafeln. London 1935. Edward Arnold & Co. Leinen 6 s. net.

Wenn eine Zeit für eine wissenschaftliche Entdeckung reif ist, so pflegt der Entdecker über seiner Tat im Bewußtsein seiner Zeitgenossen auffällig rasch in den Hintergrund zu treten. Die Entdeckung als solche wird dann von allen Seiten willig, ja sogar wie selbstverständlich aufgenommen; sie braucht ihren Schöpfer nicht mehr und entwickelt ihr Eigenleben auch ohne sein weiteres Zutun. So etwa erging es Joseph Black, dem Begründer der neueren Wärmelehre, dem Freunde von James Watt. Dem Zusammenwirken dieser beiden Männer hatte England es in erster Linie zu verdanken, daß es hundert Jahre eine führende Stellung auf maschinentechnischem Gebiet einnehmen konnte.

Noch hundert Jahre vor Black war der Temperaturbegriff höchst verworren. Morin wollte die

Wärmegrade nur im Zusammenhang mit komplementären Kältegraden betrachten und zog infolgedessen die merkwürdigsten Schlüsse. Krafft machte sich von vielen Vorurteilen frei, ohne zu völliger Klarheit durchzudringen, und erst Richmann kam 1744–47 zu der nach ihm benannten Regel, die die Ausgangstemperaturen zweier Wassermassen mit der Endtemperatur ihrer Mischung verknüpft.

Die uns geläufige Unterscheidung zwischen der Temperatur als einem Intensitätsbegriff und der Wärmemenge als einem Quantitätsbegriff geht auf Black zurück. Er hat auch die Ausdrücke „Wärmekapazität" und „latente Wärme" geprägt. Am Schmelzen des Eises und den dabei auftretenden Erscheinungen erkannte er mit voller Schärfe die Existenz von Wärmetönungen beim Kristallisationsprozeß und dehnte später diese Erkenntnis folgerichtig auf andere Zustandsänderungen — wie den Verdampfungsvorgang — aus. Blacks Arbeiten liegen zwischen 1757 und 1764 und wurden von ihm zu Lebenszeiten nicht veröffentlicht, sondern nur in den Vorlesungen seinen Schülern vorgetragen. Erst 1803, vier Jahre nach Blacks Tode, machte Robison auf Grund von Blacks Aufzeichnungen die Ergebnisse der Allgemeinheit zugänglich.

Der Schwede Wilcke hat unabhängig von Black 1772 das Vorhandensein der Schmelzwärme des Schnees bemerkt und darüber verschiedene Versuche angestellt, ohne zu einer so scharfen und richtigen Beurteilung des Gegenstandes zu gelangen wie Black. 1781 veröffentlichte Wilcke, 1784 Gadolin verschiedene Messungen der spezifischen Wärme fester Körper, die durch Mischungskalorimetrie gemessen wurden; ihre Ergebnisse liegen wegen der unvollständigen Berücksichtigung der Wärmeverluste noch alle zu hoch.

Die Verfasser haben auf das Studium der zeitgenössischen, zum Teil nur schwierig zugänglichen Literatur offenbar große Sorgfalt und Mühe verwendet. Blacks Versuche sind an den Anfang gestellt; vielleicht wäre eine rein chronologische Anordnung des Stoffes für die Gesamtwirkung des Buches noch vorteilhafter gewesen. Aber auch in der vorliegenden Form wird jedem für die Entwicklungsgeschichte der exakten Naturwissenschaften interessierten Leser die Lektüre des Büchleins Gewinn und Genuß bedeuten. Clusius.

R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre. VIII und 268 S. Mit 497 Fig. 4. Aufl. Berlin 1935. Julius Springer. Geb. RM 13,80.

Allein die Tatsache, daß das vorliegende Buch innerhalb von knapp acht Jahren nunmehr die 4. Auflage erlebt, zeigt, welcher Beliebtheit es sich erfreut. Die übliche klare und prägnante Art des Verfassers, auch komplizierte Dinge zu beschreiben, und an Hand von einfachen, aber charakteristischen Figuren zu veranschaulichen, ist ja sattsam bekannt. Eine eingehende Würdigung des Werkes erübrigt sich durch den Hinweis auf frühere Besprechungen. Nur einige Änderungen sollen hervorgehoben werden: die neuartige Gliederung des Stoffes, die Einbeziehung von in neuester Zeit technisch besonders interessierenden Dingen (elektrische und magnetische Materialuntersuchungen) sowie die Einführung der modernsten Erkenntnisse der Forschung. Es sei hier, nur als Beispiel, das Kapitel über Radioaktivität genannt, in das die neuesten Ergebnisse über die Grundbestandteile der Materie — Neutron, Positron usw. — eingebaut worden sind.

Durch diese Umarbeitung, die übrigens unter Hinzunahme von etwa 100 neuen Figuren — jedoch ohne Erhöhung der Seitenzahl — eine weitere erhebliche Vermehrung des Dargebotenen bringt, ist das Buch das, was es sein will: eine gute, klare und wieder vollkommen moderne Einführung in die Lehre von der Elektrizität.

F. H. Müller.

Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Agfa). IV. Band. Gr.-8°. VIII u. 262 S. Mit 174 Abb. Leipzig 1935. S. Hirzel. Kart. RM 12.50.

Das Wissenschaftliche Zentrallaboratorium der Agfa (IG. Farbenindustrie A.G.) brachte anläßlich des IX. Internationalen Kongresses für wissenschaftliche und angewandte Photographie in Paris im Juli d. J. den vierten Band seiner Veröffentlichungen heraus. Er behandelt wiederum mit seinen 26 Abhandlungen praktische Probleme der Photographie, die mit Hilfe chemischer und physikalischer Methoden zu lösen versucht werden. So findet man verschiedene Arbeiten über die Prüfung photographischer Materialien und über die Bestimmung der Leistungsfähigkeit photographischer Objektive. Andere Beiträge sind dem Gebiet der Spektral-, Infrarot-, Röntgen-, Farben- und Kleinbildphotographie entnommen.

Folgende Beiträge dürften evtl. den Physiker interessieren: Biltz, Absolute Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten; Eggert und Küster, Callierquotient und mittlerer Korndurchmesser entwickelter photographischer Schichten; Brandes, Apparate zur Messung der Körnigkeit photographischer Schichten; Weichmann, Photographische Platten für die wissenschaftliche Photographie; Arens, Spektralphotometrie im kurzwelligen Ultraviolett; Luft, Das Scheinerrad in der Röntgensensitometrie; schließlich von Kujawa, Das Auflösungsvermögen von photographischen Objektiven.

Auch der vierte Band der Agfa-Veröffentlichungen schließt sich ebenbürtig seinen drei Vorgängern an. Rzymkowski.

Nachrichten.

Enthüllung des Auer-Denkmals in Wien. Die Enthüllung des von der Auerstiftung dem Andenken an Dr. Carl Freiherr Auer von Welsbach gewidmeten und vor dem Neuen Chemischen Universitäts-Institut in Wien IX., Währingerstraße 38, errichteten Denkmals fand am 7. November 1935 statt.

Ernannt: der Dozent Erik Lorens Larsson an der Universität Lund zum ord. Professor der organischen Chemie an Chalmers Tekniska Institut in Göteborg, der Dozent habil. Dr. Richard Berg in Königsberg zum a. o. Professor für analytische Chemie ebenda.

In den Ruhestand: der ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität München Dr. Kasimir Fajans.

Gestorben: der ord. Professor für Agrikulturchemie an der Universität Jena Dr. Hans Wiessmann, der ord. Professor der allgemeinen Chemie an der Universität Lyon und Nobelpreisträger von 1912 Dr. V. Grignard.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Leipzig. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. III. Vj. 1935: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.